

Treball de Fi de Grau
Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Efectes barocalòrics en cristalls plàstics

MEMÒRIA

Autor:
Director/s:
Codirector:
Convocatòria:

Núria Pol Català
José Luis Tamarit Mur
Pol Marcel Lloveras Muntane
Juny 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Títol Efectes barocalòrics en cristalls plàstics

ANNEX A: Taules de valors

ANNEX B: Línies de base

Autor:

Núria Pol Català

Director/s:

José Luis Tamarit Mur

Codirector:

Pol Marcel Lloveras Muntane

Convocatòria:

Juny 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

En aquest moment la majoria de sistemes de refrigeració funcionen per cicles de refrigeració per compressió de gasos. Els gasos que s'utilitzen són substàncies tòxiques o que participen en l'efecte hivernacle en el cas que es produeixen fuites o es realitza una mala gestió dels residus. Aquesta situació ha motivat la recerca de noves tècniques o materials per tal de millorar el panorama actual. Durant les últimes dècades s'ha fet un pas important en l'estudi de materials que mantenint-se a la fase sòlida aporten efectes calòrics, tot i que els resultats encara no es poden equiparar als refrigerants actuals per compressió de gasos. En l'estat sòlid s'esperen efectes calòrics gegants, per aplicació d'un camp extern, al voltant de transicions de fase de primer ordre amb una gran calor latent associada.

En aquest projecte s'han estudiat els efectes calòrics induïts per l'aplicació de pressió hidrostàtica (efectes barocalòrics o BCE). La investigació s'ha focalitzat en uns materials anomenats cristalls plàstics perquè presenten una transició molt energètica degut a una transformació d'una fase d'alta temperatura sòlida plàstica (amb desordre orientacional) a una fase de baixa temperatura completament ordenada. En concret, s'han analitzat el *Tris(hydroxymethyl)aminomethane* (TRIS) i el *2,2-Dimethyl-1-propanol-99%* (NPA). Per a aquest estudi experimental, s'ha emprat calorimetria diferencial (DSC) a pressió atmosfèrica i anàlisi tèrmic diferencial (DTA) a alta pressió, que permeten obtenir mesures quasi-directes de l'efecte barocalòric, específicament de la variació d'entropia en un procés isoterm de canvi de pressió.

Els resultats mostren unes temperatures de transició a pressió atmosfèrica de 405 K pel TRIS i 246 K per l'NPA (en l'escalfament) i uns efectes barocalòrics convencionals de $\Delta s = 673$ J/(K·kg) a pressió 2,1 kbar pel TRIS i de 200 J/(K·kg) a 2,2 kbar per l'NPA que superen amb escreix (amb un factor de quasi 11 i 3, respectivament) els BCE gegants més grans analitzats fins ara en l'estat sòlid. D'altra banda els valors obtinguts de la capacitat refrigerant a les mateixes pressions són de 4420 J/kg pel TRIS i 9030 J/kg per l'NPA. No obstant, el BCE en el TRIS és irreversible en el rang de pressions estudiat degut a la presència d'una gran histèresi, del voltant de 60 graus. En el cas de l'NPA, tot i que també presenta una histèresi notable (30-35 graus), el desplaçament de la temperatura amb la pressió és prou gran ($dT/dp = 22$ K/kbar) per començar a donar efectes barocalòrics reversibles a partir de 1,7 kbar. Amb aquests resultats es demostra que l'NPA disposa de millors propietats per el funcionament d'una màquina cíclica de refrigeració per compressió que el TRIS.

Índex

1	GLOSSARI	5
2	INTRODUCCIÓ	7
2.1	Efectes calòrics	8
2.1.1	Cicle de refrigeració per compressió de gasos.....	8
2.1.2	Refrigerants per compressió de gasos	11
2.2	Efectes calòrics en sòlids.....	11
2.2.1	Transicions de primer ordre.....	12
2.2.2	Energia de Gibbs i histèresi	13
2.2.3	Reversibilitat.....	16
3	MÈTODES EXPERIMENTALS	19
3.1	DSC	20
3.2	DTA.....	23
3.2.1	DTA de 3kbar.....	23
3.2.2	DTA de 6 kbar.....	26
4	CRISTALLS PLÀSTICS	29
4.1	Història dels efectes calòrics en sòlids.....	29
4.2	Definició.....	30
4.3	Materials a estudiar	32
5	ANÀLISI DE DADES	35
5.1	Experiments DSC	35
5.2	Experiments DTA.....	39
5.3	Errors.....	51
5.4	Comparació dels resultats.....	52
6	PLANIFICACIÓ TEMPORAL I COSTOS:	55
7	IMPACTE MEDI AMBIENTAL	59
	CONCLUSIONS	61
	AGRAÏMENTS	63
	BIBLIOGRAFIA	65
	Bibliografia complementària.....	67

ANNEX	69
Annex A. Taules de valors	69
Annex B. Línies de base.....	73

1 Glossari

CFC	Clorofluorocarburs
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethane
NPA	2,2-Dimethyl-1-propanol
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial d'escombrat)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Anàlisi tèrmic diferencial)
T	Temperatura
p	Pressió hidrostàtica
V	Volum
H	Entalpia (h entalpia específica)
S	Entropia (s entropia específica)
m	Massa
C	Capacitat calorífica
C_p	Capacitat calorífica a pressió constant
Q	Calor
G	Energia lliure de Gibbs
RC	<i>Refrigerant Capacity</i> (Capacitat de refrigeració)
BCC	<i>Body-Centered Cubic</i> (Cúbica centrada en el cos)
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i> (Cúbica centrada a les cares)
PO	Paràmetre d'ordre

FWHM *Full Width Half-Maximum*

BCS *Barocaloric Strength*

2 Introducció

Actualment, la gran majoria dels sistemes de refrigeració funcionen mitjançant l'efecte calòric d'un gas al ser comprimit i descomprimit. Els materials emprats per la refrigeració són generalment molt contaminants pel medi ambient i contribueixen a l'efecte hivernacle, a més degut al seu estat gasós o líquid, la gestió del residu és complicada i, per tant, contamina al no poder controlar completament l'abocament de les substàncies al medi.

L'objectiu del projecte és buscar una alternativa als refrigerants actuals, específicament, materials que durant tot el cicle de refrigeració es mantinguin en estat sòlid. Treballar amb refrigerants en estat sòlid farà més fàcil els controls ambientals durant tot el cicle de vida d'aquests materials ja que l'estat sòlid és més fàcil de confinar i evitar contaminacions.

Incomptables estudis durant l'últim mig segle han demostrat que alguns materials tenen més d'una fase sòlida diferent (polimorfisme) i és possible aprofitar l'efecte calòric de la transició entre les fases mitjançant l'aplicació de camps externs de naturalesa diversa, depenent dels graus de llibertat que pateix la transició. Per exemple, s'han obtingut bons resultats en els canvis d'imantació entre fases sòlides. Els materials que presenten aquests canvis en la fase sòlida s'anomenen magnetocalòrics i la transició es pot aconseguir a l'aplicar un camp magnètic (efecte magnetocalòric). Els efectes magnetocalòrics, generalment, requereixen l'aplicació de grans camps magnètics els quals són complicats d'aconseguir mitjançant imants permanents o són d'elevat cost econòmic. D'altra banda també s'han estudiat els efectes calòrics per aplicació de camps elèctrics (efectes electrocalòrics) que requereixen magnituds elevades de camps elèctrics que només poden aplicar-se de forma ininterrompuda en mostres primes. Aquests inconvenients contrasten amb els resultats obtinguts per l'aplicació de pressions hidrostàtiques (efectes barocalòrics) ja que per magnituds de pressions relativament fàcils d'assolir s'han obtingut efectes calòrics iguals o fins i tot majors que els efectes magnetocalòrics i electrocalòrics. Per aquesta raó resulta interessant investigar més els efectes barocalòrics.

D'aquesta manera es proposa estudiar els efectes barocalòrics en uns materials anomenats cristalls plàstics que ja han resultat ser útils com a reservori de calor per la seva gran calor latent. Per tant, l'objectiu del treball és comprovar si els cristalls plàstics són candidats apropiats per substituir els refrigerants actuals contribuint així al desenvolupament de tecnologies de refrigeració més respectuoses amb el medi ambient. Per fer-ho, es realitza l'estudi experimental

d'efectes barocalòrics de dos materials diferents: el *Tris(hydroxymethyl)aminomethane* (TRIS) i el *2,2-Dimethyl-1-propanol-99%* (NPA).

Per tal de portar a terme l'estudi s'ha fet una recerca general dels efectes calòrics i els estudis sobre diferents efectes calòrics en sòlids. També s'ha resumit breument el funcionament de l'instrumentació necessària per realitzar els experiments. Finalment, es fa un anàlisi de les dades obtingudes i s'extreuen les conclusions.

2.1 Efectes calòrics

En aquest capítol es fa un petit repàs als efectes calòrics dels sistemes de refrigeració. Primer s'expliquen els mètodes actuals que es basen en la compressió de gasos i a continuació es comenten els diferents efectes calòrics en sòlids.

2.1.1 Cicle de refrigeració per compressió de gasos

La refrigeració és la transferència del calor d'un sistema a una temperatura inferior a la temperatura d'una altra font on s'allibera la calor. El procés es porta a terme mitjançant uns cicles anomenats cicles de refrigeració. El cicle més freqüent avui en dia és la compressió de vapor que consisteix en aprofitar les propietats termodinàmiques que té la condensació de vapor al comprimir-lo. A part també hi ha cicles on el vapor es condensa abans de comprimir-lo (refrigeració per absorció) i alguns que utilitzen diferents cicles a l'hora (refrigeració en cascada).

Un cicle de refrigeració es basa en un cicle de Carnot invertit com el de la Figura 2.1. Tot el cicle ocorre dins la zona d'equilibri de líquid i vapor (zona representada per la corba). Consisteix en comprimir adiabàticament mitjançant una turbina de l'estat 1 al 2, vapor saturat. D'aquesta manera s'aconsegueix que la temperatura augmenti i seguidament poder cedir el calor (Q_H) a una font a menor temperatura en un procés isotèrmic fins l'estat 3, líquid saturat. A continuació es fa una expansió adiabàticament per tal de reduir la temperatura a la temperatura inicial del cicle, estat 4. Finalment es torna a l'estat 1 absorbint calor de la que es vol refredar (Q_L) que està a una temperatura major a la temperatura del refrigerant dels estats 1 i 4.

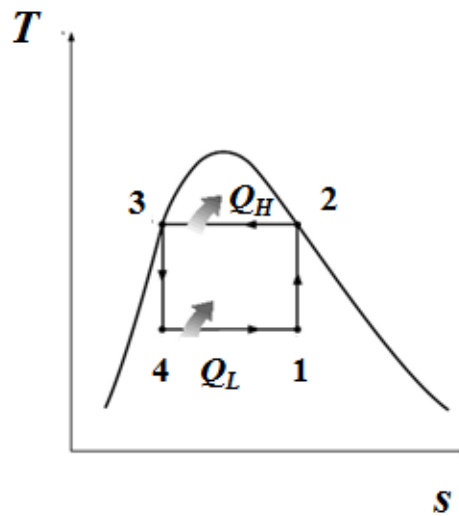


Figura 2.1. Diagrama T - s del cicle invertit de Carnot [1].

Malauradament el cicle invertit de Carnot és ideal i no es pot portar a la pràctica, per això s'apliquen uns petits canvis que porten al cicle ideal per compressió de vapor: en comptes d'utilitzar una turbina s'expandeix la substància amb una vàlvula i l'estat 2 es porta fins el límit de la campana, vapor saturat, el que implica que la compressió es fa fora de la campana i l'estat 3 és vapor no saturat. Es pot veure el diagrama T - s que queda finalment a la Figura 2.2. L'estat 4' correspon al punt ideal de una expansió adiabàtica des de l'estat 3 però no és possible fer-ho a la pràctica i acaba en l'estat 4.

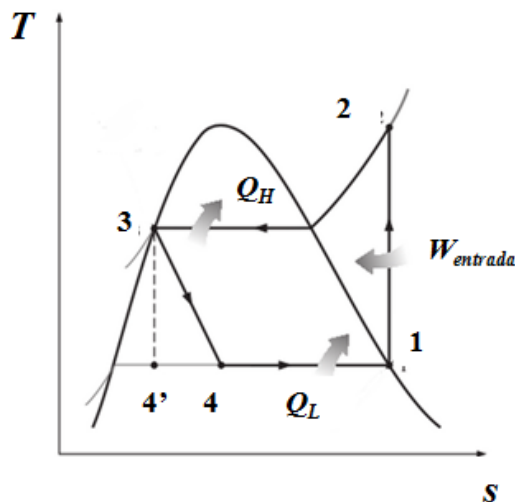


Figura 2.2. Cicle de refrigeració ideal per compressió de vapor en un diagrama T - s [1].

A continuació es representa un cicle de refrigeració invertint els eixos, Figura 2.3. D'aquesta manera es representa a la resta de projecte i s'observa millor com els processos adiabàtics segueixen les corbes isentròpiques. El paràmetre Y s'utilitza per referir-se al camp conjugat que

s'aplica, que en aquest cas equival al camp de pressions hidrostàtiques.

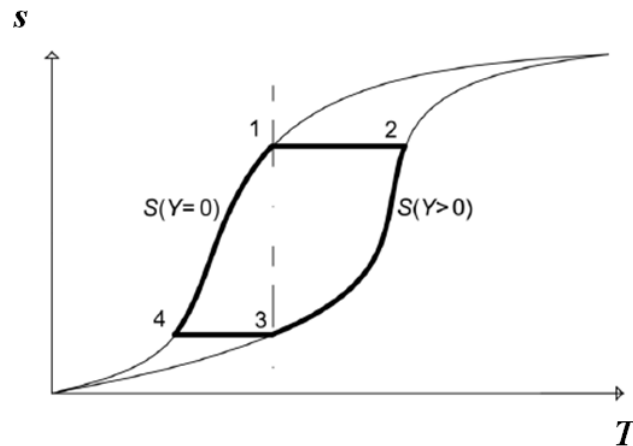


Figura 2.3. Cicle de refrigeració en un diagrama s - T [2].

De l'equació Tds d'un sistema pVT [eq. (2.1)] [1] i les relacions de Maxwell [eq. (2.2)] es poden treure les equacions del cicle de refrigeració com es veu a continuació.

$$TdS = T \left(\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (2.2)$$

Per el procés isotèrmic, $dT = 0$, en aplicar un camp de pressió provoca un canvi d'entropia seguint la equació:

$$\Delta S_{isoterm}(T, \Delta p) = \int_{p_I}^{p_F} dS_{isoterm}(T, p) = - \int_{p_I}^{p_F} \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.3)$$

Per el procés on es treu el camp exterior adiabàticament, $ds = 0$, es força un canvi de temperatura com a l'equació:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta p) = \int_{p_1}^{p_2} dT_{ad}(T, p) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{T}{C(T, p)} \right) \left(\frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \right)_p dp \quad (2.4)$$

De les equacions dels dos tipus de processos es dedueix que com més gran sigui la variació de volum més efecte calòric té. Això pot tenir lloc en dos casos: en els gasos pel seu elevat coeficient de dilatació i en transicions de fase de primer ordre (com s'explica a l'apartat 2.2.1).

2.1.2 Refrigerants per compressió de gasos

Per l'elecció del refrigerant principalment es té en consideració que sigui barat, que tingui una variació d'entalpia elevada, que no sigui corrosiu ni inflamable i que els rangs de temperatures i pressions de treball siguin els necessaris. Segons cada cas en particular es miren altres propietats.

L'estat líquid o vapor del refrigerant comporta molts desavantatges, com per exemple, que la gestió dels residus es més difícil de controlar que un sòlid el que implica que hi ha altes probabilitats de tenir fuites al medi. A més a més la majoria dels refrigerants de l'actualitat són tòxics o contaminants que participen en l'efecte hivernacle. També cal tenir en compte que el vapor té grans coeficients de dilatació el que implica la necessitat de disposar d'espai suficient.

Els més coneguts són l'amoníac (altament tòxic), els hidrocarburs com el propà i l'età, el diòxid de carboni i els clorofluorocarburs (CFC) [1].

El grup de CFC a part de ser utilitzats per la refrigeració també es trobaven en aerosols, en solvents de neteja, esterilitzats, etc. Però al ser substàncies derivades dels hidrocarburs saturats en els quals s'han substituït els hidrògens totalment o parcialment per àtoms de fluor i de clor. La presència d'halògens els converteix en candidats d'alta problemàtica ecològica. De fet, durant els anys vuitanta es va descobrir que participaven activament en la destrucció de la capa d'ozó [3]. Cal recordar que la capa d'ozó és la capa de la atmosfera del planeta Terra que s'encarrega de filtrar les radiacions solar de longitud d'ona petita que són perjudicials pels éssers vius, el que significa que la seva destrucció és un problema greu. Per aquesta raó es va prohibir la seva fabricació i utilització per el protocol de Montreal de 1987 de les Nacions Unides. Entre els més coneguts estan l'R-11, l'R-12 i l'R-114. Com a alternativa es va a passar a utilitzar l'R-123 i l'R-134a que no són halogenats i són actualment dels refrigerants més comuns.

A més a més, tots ells (refrigerants antics i actuals) també participen en l'efecte d'hivernacle. L'efecte hivernacle consisteix en que el vapor d'aigua i el diòxid de carboni (entre altres) presents a l'atmosfera ajuden a mantenir la calidesa de la Terra, absorbint la radiació infraroja, encara que no hi hagi Sol. Si no fos per aquest efecte gran part de la radiació calorífica provinent del Sol es perdria per reflexió. Però aquest efecte passa a ser problemàtic si s'acumulen masses gasos que participen en l'acció, la temperatura mitjana de la Terra augmenta.

2.2 Efectes calòrics en sòlids

Per entendre d'on sorgeix l'efecte calòric en els sòlids s'han d'explicar una sèrie de conceptes.

Primer, com s'ha demostrat a l'apartat anterior, l'aplicació d'un camp extern provoca canvis d'entropia isoterm o canvis de temperatura adiabàtics segons la naturalesa del procés. En aquests efectes se'ls anomena efectes calòrics i segons el camp extern aplicat s'anomenen d'una manera en particular que es pot veure a la Taula 2.1. La coordenada associada és la magnitud que pot canviar al aplicar el camp conjugat.

Camp conjugat (Y)	Coordenada associada (X)	Tipus de sistema	Efecte calòric
Magnètic (H)	Magnetització (M)	HMT	Magnetocalòric
Elèctric (E)	Polarització (P)	EPT	Electrocalòric
Pressió hidrostàtica (p)	Volum (V)	pVT	Barocalòric
Esforç (σ)	Deformació (ϵ)	$\sigma\epsilon T$	Elastocalòric

Taula 2.1. Resum de tipus de sistemes i efectes calòrics en funció del camp aplicat.

És important entendre la diferència entre l'efecte i el tipus de material. És a dir, es pot aconseguir un canvi d'imantació en un material magnetocalòric en aplicar un camp magnètic (efecte magnetocalòric) però també és possible que a l'aplicar pressió (efecte barocalòric) es provoqui la transició si aquesta té també associat un canvi de volum que depèn del tipus de material.

Amb aquests conceptes ja es pot procedir a explicar l'efecte calòric en els sòlids.

2.2.1 Transicions de primer ordre

Una transició de primer ordre ocorre quan un paràmetre d'ordre (PO) és igual a zero per temperatures superiors a la temperatura de transició (T_t) i passa a ser diferent a zero per les temperatures inferiors a la transició com s'observa a la Figura 2.4. Cal explicar que a les transicions de primer ordre el PO canvia de manera discontinua, igual que hi ha una discontinuïtat a l'entalpia i l'entropia. En canvi, en les transicions de segons ordre o superior els canvis de PO són continus.

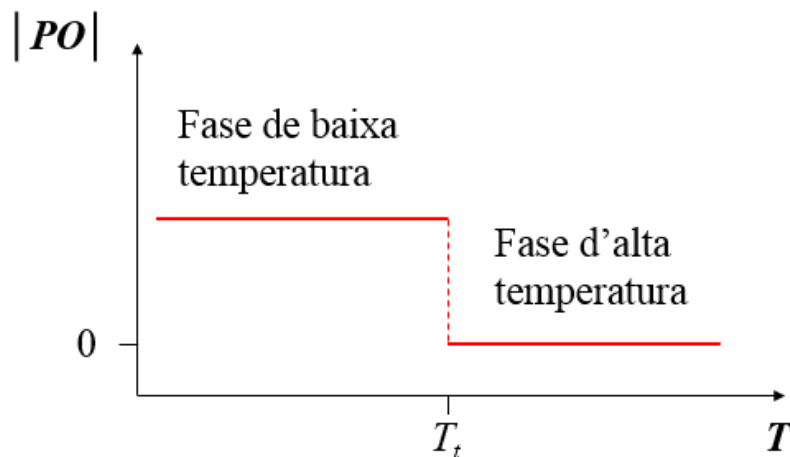


Figura 2.4. Paràmetre d'ordre (PO) en funció de la temperatura.

El paràmetre d'ordre es defineix com:

$$PO = X(\text{fase d'alta } T) - X(T)$$

On X està relacionada amb la coordenada generalitzada segons el tipus de camp. En aquest projecte s'estudia l'efecte barocalòric, el que significa que a l'aplicar pressions hidrostàtiques la seva coordenada generalitzada és el volum, sistema pVT . D'aquesta manera el paràmetre d'ordre és el volum a la fase de alta temperatura menys el volum a la temperatura donada..

A l'haver-hi un canvi de volum es produeix un efecte calòric (demostrat per les equacions (2.3) i (2.4)).

En conclusió, a prop de transicions de fase de primer ordre hi pot haver efecte calòric gegants ja que els canvis de volum poden ser significatius, però en general els sòlids i qualsevol sistema canvia de volum amb la temperatura així que hi haurà efecte barocalòric sempre tot i que pels sòlids lluny de les transicions seran petits.

2.2.2 Energia de Gibbs i histèresi

L'energia lliure de Gibbs (G) es defineix com [eq. (2.5)]:

$$G = H - TS \quad (2.5)$$

Si es passa en forma diferencial i es tenen en compte el primer i el segon principi de la termodinàmica (s'omet la demostració), i queda l'equació (2.6):

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.6)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.7)$$

Sabent que en una transició T i p es mantenen constants, s'arriba a la conclusió que per una transició de fase $dG = 0$. Amb la relació de Maxwell de l'equació (2.7), es dedueix que si els volums de cada fase són diferents, les pendents en el diagrama G - p també. També, $dG = 0$, pot significar que el sistema es troba a la situació d'equilibri termodinàmic.

D'altra banda, es sap que la segona llei de la termodinàmica es pot expressar de moltes maneres. Una d'elles, és que l'entropia a l'univers tendeix a augmentar. Però una altra manera d'enunciar la segona llei és mitjançant l'energia lliure de Gibbs: un sistema tendeix a tenir la menor energia de Gibbs possible, aquesta mai augmenta de forma espontània, sinó que és necessària l'actuació d'un sistema exterior que aportï energia.

D'acord amb el postulat anterior, si una substància a l'escalfar-la realitza un canvi de fase a una certa temperatura, al refredar-la haurà de tornar a la fase inicial a la mateixa temperatura que s'ha fet la transició a l'escalfament. En la realitat això no és exactament així. La transició al refredament sol ser a una temperatura menor que a l'escalfament. Aquest fenomen es coneix com histèresi.

La Figura 2.5 il·lustra que per cert rang de temperatures poden existir dues corbes de Gibbs (a), una per cada fase, que corresponen a dos mínims en les corbes isotèrmiques de Gibbs en funció del volum (c), un local i l'altre corresponent a l'equilibri termodinàmic. La transició no es realitza si no hi ha prou energia per superar la barrera d'energia entre mínims. El salt pot ser degut a fluctuacions tèrmiques inherents al sistema degut a la seva temperatura o per aportació d'energia de sistemes exteriors.

La transició a l'equilibri (a) és la situació que ha de donar-se idealment al refredar ja que el sistema hauria d'anar en tot moment per la corba de menor energia Gibbs (el que correspon a l'equilibri termodinàmic). Pel que fa a la transició metastable (b), s'observa que no segueix la corba de menor energia durant un rang de temperatures inferiors a la de transició, el que significa que està en un mínim local però no en el mínim d'equilibri termodinàmic. A l'últim cas es diu que el procés de refredament presenta histèresi.

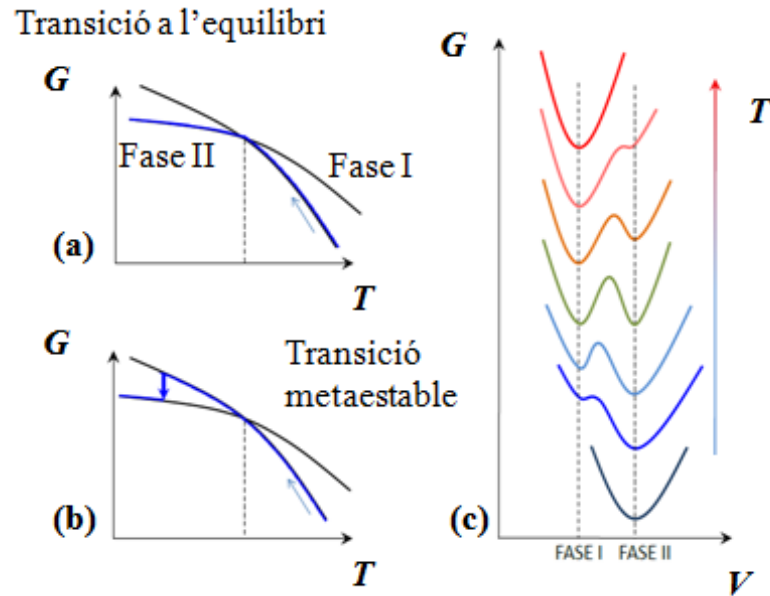


Figura 2.5. Energia lliure de Gibbs per les transicions de fase [2].

L'energia mínima per passar d'un mínim a l'altre pot ser superada per les fluctuacions tèrmiques. Però s'ha de tenir en compte quan la substància està en un ambient controlat o en el cas dels materials que tenen molta histèresi. En algunes substàncies les diferents temperatures de transició en l'escalfament i en el refredament pot arribar a ser de varies desenes de graus. Fins i tot a vegades pot vitrificar, el que significa que no transiciona mai al refredar, de manera que la histèresi es fa infinita.

Finalment, a partir de la definició d'energia lliure de Gibbs (2.6) i sabent que per la transició de fase $dG = 0$, es pot igualar l'energia de Gibbs de una fase (fase 1) amb la G de l'altre fase (fase 2). Si s'arregla la igualtat, es dedueix una equació coneguda amb el nom d'equilibri de Clausius-Clapeyron [eq. (2.8)]. Aquesta relaciona els dos canvis que es produeixen en una transició de fase. A partir d'aquesta equació i amb diferents tipus d'experiments es pot comprovar la validesa de les mesures i/o, de la relació a la inversa, es pot accedir a magnituds que eventualment puguin estar fora de l'abast experimental.

$$-S_1 dT_t + V_1 dp_t = -S_2 dT_t + V_2 dp_t \rightarrow \frac{dT_t}{dp_t} = \frac{\Delta v_t}{\Delta s_t} \quad (2.8)$$

2.2.3 Reversibilitat

Un cop explicat el concepte d'histèresi s'ha d'analitzar l'efecte de la histèresi d'un material que s'utilitza com a refrigerant en un frigorífic que treballa en cicles de compressió i descompressió. A la Figura 2.6 s'observa un exemple de les corbes isobàriques d'entropia en experimentar la transició, es representen els processos d'escalfament i refredament de dos pressions diferents ($p_1 < p_2$). La histèresi és evident ja que, per les dues pressions, la transició dels refredaments succeeix a una temperatura menor que en els escalfaments.

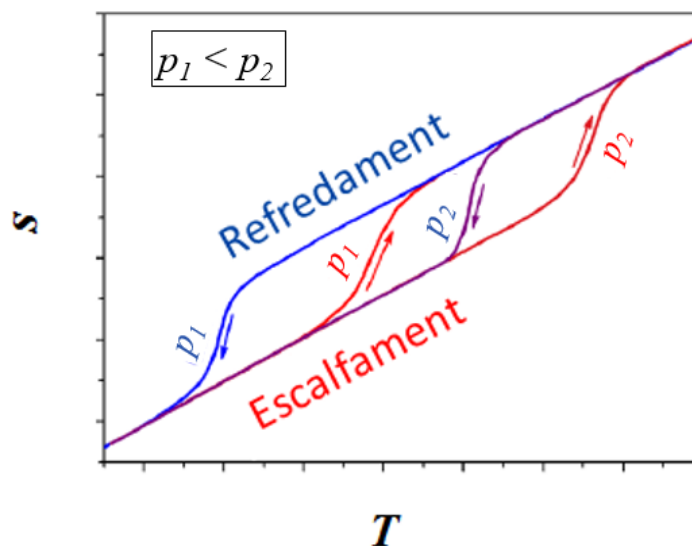


Figura 2.6. Exemple de corbes isobàriques d'entropia a la transició per una pressió baixa (p_1) i una pressió alta (p_2) [2].

Per explicar el cicle de refrigeració amb un sòlid (Figura 2.7) s'utilitza l'exemple anterior. Es comença el cicle en el punt 1, que es troba a baixa pressió (p_1) i a la fase de d'alta temperatura. Es comprimeix adiabàticament fins la corba d'alta pressió (p_2), que correspon al punt 2 de la figura, provocant la transició a la fase de baixa temperatura i provocant un augment de la temperatura. En el procés de 2 a 3, el sistema es posa en contacte amb un bany tèrmic a la temperatura inicial de manera que s'allibera la calor a pressió constant per tornar a la temperatura del començament (punt 1). Sense histèresi hauria de refredar de 2 a 3 per la mateixa corba del punt 2, corba isobàrica. En comptes d'això, primer experimenta una disminució d'entropia adiabàticament fins la corba de refredament a la mateixa pressió (punt 2b) i a continuació realitza el descens d'entropia de forma isobàrica. En base a aquest fet, es perd part de capacitat de refrigeració ja que el salt aconseguit de 2b a 3 s'anul·la. A la part restant del cicle, es presenta el mateix problema: es realitza una expansió adiabàtica de 3 a 4 per reduir la temperatura a la mateix T de l'estat inicial. Aquest procés provoca una transició a la fase d'alta

temperatura. Quan la calor absorbida del sistema que es vol refredar fa augmentar l'entropia, es torna a evidenciar el fenomen d'histèresi passant primer per l'estat 4b (procés adiabàtic) i finalment augmenta l'entropia isobàricament de 3b a 4.

D'aquesta manera el cicle es redueix considerablement, sent el que forma 1-2b-3-4b-1. En conclusió la presència d'histèresi provoca una disminució d'efecte calòric en els cicles de refrigeració.

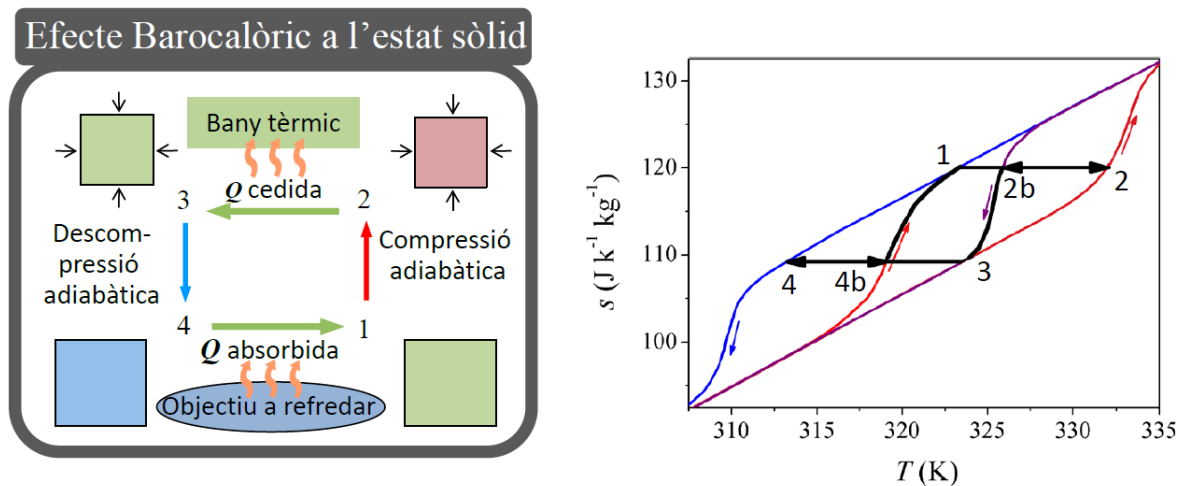


Figura 2.7. Cicle de refrigeració d'una màquina amb presència d'histèresi [2].

La reducció d'eficiència s'ha demostrat amb diversos estudis. Un article de B. Emre i col·laboradors [4], exposa uns resultats d'una reducció del 20-30% de la variació d'entropia al ciclar el material respecte el primer cop que s'aplica el camp en un aliatge amb memòria de forma magnètica basat en Ni-Co-Mn-Ga-In. En un altre estudi, E. Stern-Taulats i col·laboradors [5] calculen una reducció de la variació adiabàtica del 40% dels efectes calòrics degut a la histèresi.

3 Mètodes experimentals

Com s'ha comentant anteriorment, l'objectiu del projecte és buscar nous refrigerants que en el seu canvi d'estat experimentin grans intercanvis de calor. Les mesures d'un efecte calòric es poden realitzar de tres formes: directe, quasi directe i indirecta.

En primer lloc, les mesures directes, com el seu nom diu, permeten determinar la variació de entropia isotherm i/o la variació de temperatura adiabàtica directament. Per realitzar aquestes mesures són necessàries un equip de mesura de les quals no es disposa en el laboratori, per exemple, un calorímetre que aïlla la mostra i al mateix temps augmenta la pressió.

Aleshores, es realitzen mesures quasi-directes. El mètode quasi-directa consisteix en mesures de calorimetria a pressions constant es varia la temperatura per obtenir les corbes d'entropia a pressió constants en funció de la temperatura. Amb aquestes corbes es pot extreure les corbes de variació isotherm d'entropia entre dos pressions diferents, equació (3.1), i finalment amb el coneixement de la capacitat calorífica, la variació de temperatura adiabàtica, equació (3.2).

$$\Delta S_{isotherm}(T, p_1 \rightarrow p_2) = \Delta S(T, p_2) - \Delta S(T, p_1) \quad (3.1)$$

$$\Delta T_{adiabàtic} \approx \left(\frac{T}{C}\right) \cdot \Delta S_{isotherm} \quad (3.2)$$

Una tercera opció són les mesures indirectes, que en aquest cas consisteix en calcular la variació de volum a la transició. La variació de volum es pot mesurar amb dos tècniques: observant la difracció de raig X que passa a través del material o per tècnica de dilatomètria. Per calcular el canvi de temperatura adiabàtic a partir del canvi isotherm d'entropia es necessita la capacitat calorífica que s'obté per una tècnica anomenada calorimetria que s'explica més endavant. Amb la variació de volum i la capacitat calorífica es poden aplicar les equacions del capítol 2 (2.3) i (2.4) per calcular l'efecte calòric. No s'opta per aquesta opció ja que tampoc es disposa d'un aparell de dilatomètria que funcioni per diferents pressions. A més a més es té més precisió amb el mètode quasi-directe.

Per fer les mesures quasi-directes, es necessiten corbes de la variació de calor isobàriques en funció de la temperatura per diferents valors de pressions que després es tracten analíticament per obtenir corbes d'entalpies i entropies. Aquestes corbes s'aconsegueixen per un mètode que es

coneix amb el nom de calorimetria. La calorimetria consisteix en calcular els canvis de calor produïts en reccions químiques o per canvis físics.

La instrumentació que s'utilitza per aquestes proves són els calorímetres, en el laboratori del departament hi ha diferents tipus de calorímetres disponibles. Per dur a terme el present projecte farem servir: el calorímetre diferencial d'escombrat (DSC) i el de anàlisi tèrmic diferencial (DTA).

3.1 DSC

El DSC (*Differential Scanning Calorimetry* o calorimetria diferencial d'escombrat) s'ha utilitzat per fer els experiments a pressió atmosfèrica. El laboratori disposa d'un DSC comercial, model Q100 de la marca *TA Instruments* [6].

El DSC consta de en una cel·la d'uns 9,5 cm de diàmetre i 10,5 cm d'alçada, formada per un bloc termostàtic d'argent de massa i conductivitat elevades que s'escalfa i es refreda de manera contínua quan es fan les mesures. Una representació esquemàtica de la cel·la es pot observar a la Figura 3.1. En el seu interior hi ha un disc d'un material anomenat constantà (*constantan*), aliatge de coure i níquel, d'alta conducció tèrmica. El disc té dos zones elevades de uns 5 mm de diàmetre que fan de plataforma per dues mostres. A sota les plataformes hi ha soldats uns discs d'un aliatge basat en crom i níquel conegut com cromel (*chromel*), al mateix temps els discos de cromel també estan soldats a un cables del mateix material. Aquesta conjunt de les peces de cromel i el disc de constantà formen els termoparells.

Els termoparells són els sensors termoelectrics dels calorímetres i el seu funcionament es basa en una soldadura que uneix dos metalls diferents. Quan els metalls es troben a diferents temperatures, a través de la soldadura passa un potencial. Al mateix moment amb un altre termoparell es mesura una mostra de referència i així es mesura el diferencial de voltatge entre els dos cables dels termoparells. Els valors diferencials de voltatge es calibren per cada tipus de termoparell i així es tenen taules de valors diferencials de calor que s'introdueixen en els programes interns dels calorímetres. Per mesurar les temperatures, es fa servir el termoparell que aprofita els cables de cromel anteriors més uns d'alum (*alumel*, aliatge de níquel, magnesi, alumini i silici) soldats també als discos de cromel.

Com s'observa a l'esquema les mostres estan connectades indirectament al bloc termostàtic, aquestes mostres són la mostra de referència, que no realitza cap canvi de fase en tot el rang d'estudi, i la mostra a estudiar. El funcionament del DSC consisteix en mantenir la temperatura igual a les dues mostres.

En el cas d'un experiment d'escalfament, quan la mostra a estudiar realitza una transició de fase

es manté a temperatura constant fins acabar la transició, per tant el DSC incrementa el flux de calor a la mostra a estudiar per tal de igualar la temperatura de la mostra de referència que no ha deixat de pujar. Al tenir fluxos diferents implica un canvi de diferència potencial entre els termoparells de cromel que torna a ser zero en acabar a la transició.

D'altra banda, el control de temperatura es fa mitjançant nitrogen líquid i una resistència tèrmica situada en l'interior del bloc termostàtic i permeten un rang de temperatures força elevat en comparació a altres tipus de DSC, de 120 a 870 K. Els dos sistemes de control de temperatura estan comandats pel programari *Thermal Solutions*.

Per últim, també s'introdueix un gas de purga per tal d'homogeneïtzar tèrmicament l'interior de la cel·la.

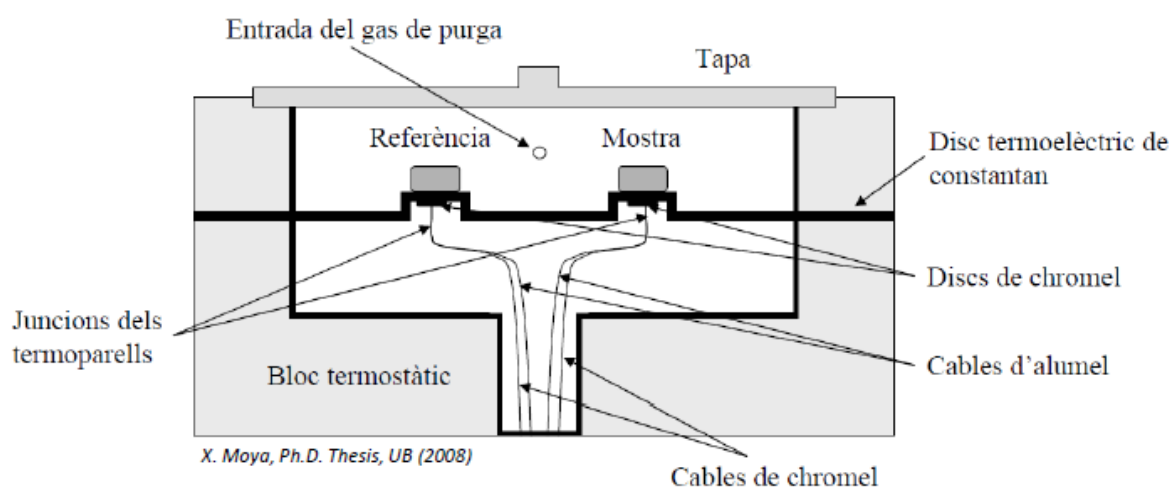


Figura 3.1. Representació esquemàtica del DSC model 2920 de TA Instruments [6].

L'inconvenient d'aquesta DSC de que es disposa, és que només es poden fer experiments a pressió atmosfèrica. Aleshores, és necessària una altra tècnica que s'explica al següent apartat. La fotografia que s'exposa a continuació (Figura 3.2), mostra el DSC utilitzat i al fons s'observen les bombones de nitrogen emprades per la refrigeració que es connecten al DSC per la mànega negra.

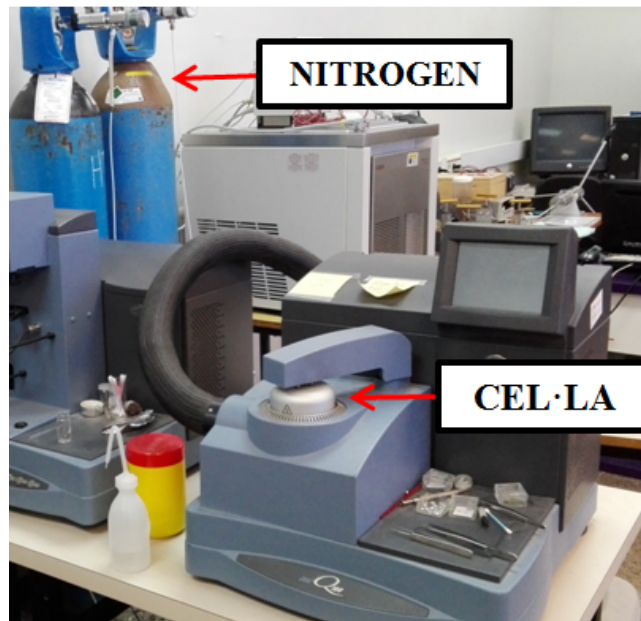


Figura 3.2. DSC model Q100 de TA Instruments.

Les mostres s'introdueixen a la cel·la dins unes capsules hermètiques d'alumini de diàmetre de 6 mm (Figura 3.3.a, s'ha inclòs una clau com a comparativa visual). Les càpsules es tanquen en unes premses especials (Figura 3.3.b) i es pesa el material en balances d'altre precisió ja que el DSC necessita el valor per realitzar càlculs interns. Cal destacar que la quantitat de material que s'introdueix és de pocs mil·ligrams.

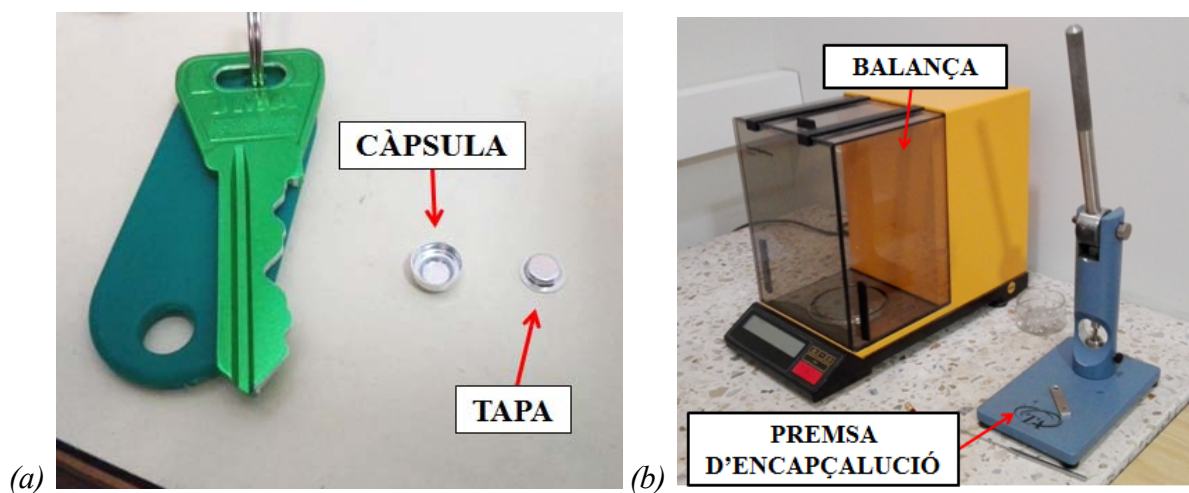


Figura 3.3. Càpsula i tapa de la capsula per introduir al DSC (a). Premsa d'encapsulació i balança (b).

3.2 DTA

El calorímetre DTA (*Differential Thermal Analysis* o Anàlisi diferencial tèrmic) funciona a la inversa que el DSC: en comptes de controlar la temperatura i mesurar els canvis de fluxos de calor, es controla el flux constant i es mesura la variació de temperatura.

Al laboratori hi ha dos tipus de DTA, un que permet realitzar experiments fins a 6 kbar i un altre que només arriba a 3 kbar. S'han utilitzat tots dos ja que cada un té un rang de temperatures de funcionament diferents i, per exemple, no és possible fer els experiments de l'NPA al DTA de 3 kbar. A continuació s'explica amb més detall.

3.2.1 DTA de 3kbar

El DTA de 3 kbar no és comercial, es va dissenyar i muntar com un projecte de final de carrera [7].

La Figura 3.4 il·lustra una representació esquemàtica de les seves components i connexions.

Es basa en una bomba manual que xucla líquid de compressió d'un recipient, es tanca la vàlvula pas al recipient (vàlvula regulable) i s'injecta el líquid a través d'uns capil·lars de diàmetre 1,6 mm (de color verd a la figura) fins la cel·la on hi ha la mostra a pressuritzar. Abans d'arribar a la cel·la ha de passar per una vàlvula antiretorn i una vàlvula *on/off* que ajuden a mantenir la pressió constant al sistema, entre les dues vàlvules s'ha posat una desviació per connectar la manganina. La manganina que és un manòmetre format per una galga extensiomètrica que envia el senyal directament a l'ordinador.

El líquid de compressió s'introdueix dins les dues cambres de pressió que hi ha dins la cel·la (bloc tèrmic) amb l'ajuda de dos pistons anomenats Bridgman (Figura 3.5), un pistó per cada cambra. En cada un dels extrems dels pistons hi ha un termoparell. En un termoparell s'hi col·loca la mostra a estudiar i a l'altre la mostra de referència (que habitualment es deixa buida). El conjunt del termoparell i la mostra s'introdueixen dins les cambres i es cargola el pistó a la cel·la.

El bloc tèrmic està compost per un cilindre de coure que té una conducció tèrmica elevada que permet considerar la temperatura uniforme en tot el bloc. El bloc s'escalfa amb una resistència que pot escalfar fins a 723,15 K i una potència de 400 W i que es connecta a un controlador on s'hi programen les rampes d'escalfament. Al controlador també s'hi connecta una sonda Pt-100 que mesura la temperatura del bloc tèrmic. Per altre banda, es refreda deixant-lo a la temperatura ambient del laboratori i amb l'ajuda d'un ventilador.

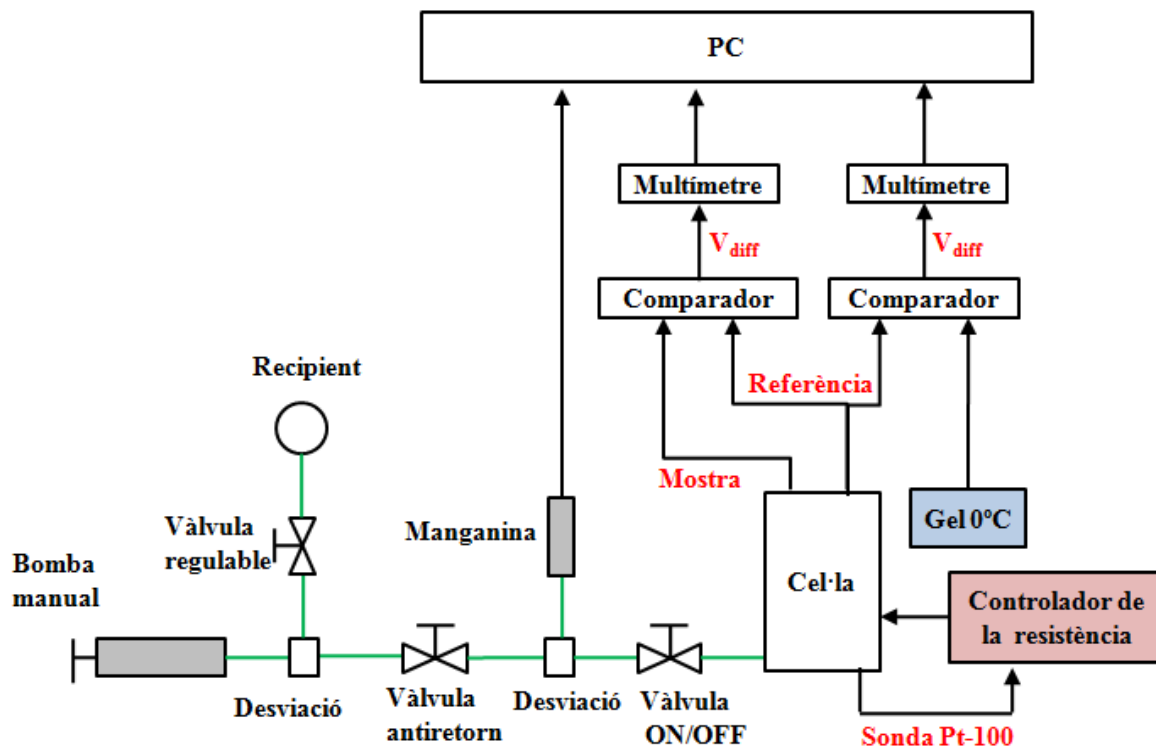


Figura 3.4. Esquema del DTA fins a 3 kbar.

Els termoparells dels pistons de Bridgman, que també estan formats de Cromel i Alum com en el DSC, envien la senyal a uns comparadors. Un comparador realitza la diferència dels senyals entre la mostra d'estudi i la mostra de referència, un altre comparador mesura la diferència entre la mostra de referència i un termo amb aigua i gel. El termo amb aigua i gel ens assegura una temperatura de referència de 273,15 K (0° C). El resultat de cada comparador és enviat a un multímetre per obtenir un senyal compatible per l'ordinador.

Les mostres s'introdueixen en unes càpsules d'estany (Figura 3.5.b, també s'ha inclòs la clau per comparativa visual) amb un líquid (fluid perfluorat *Galden* de *Bioblock Scientist*) que serveix per eliminar les bombolles d'aire que podria dur a una deformació excessiva de la càpsula degut a la seva gran compressibilitat. A més, es pot menysprear la dilatació del líquid.

S'utilitzen càpsules d'estany perquè és un material d'alta conductivitat tèrmica al ser un metall i és mal·leable per poder tancar la càpsula però al mateix temps ens restringeix la temperatura màxima dels experiments ja que la seva temperatura de fusió és 505,05 K.

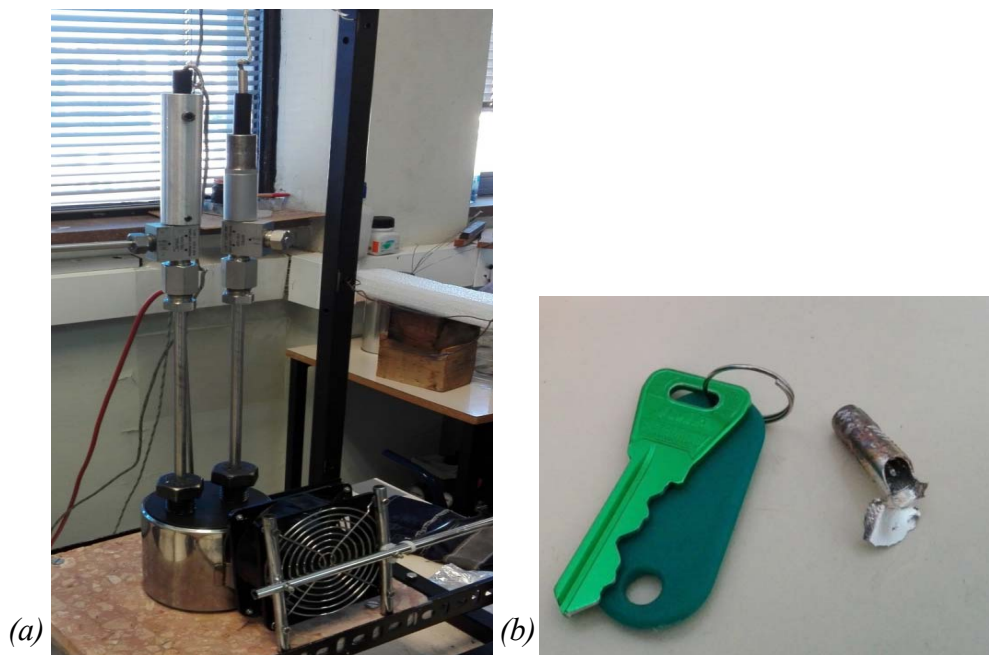


Figura 3.5. Cel·la i pistons de Bridgman (a). Càpsula d'estany (b).

L'elecció d'un líquid com a element compressor és degut a que els líquids permeten una pressió isotròpica (hidrostàtica), al contrari que els sòlids. Un gas també ho permet, però al tenir grans coeficients de compressibilitat, per assolir la mateixa pressió que amb un líquid es necessita molta més massa concentrada el que implica tres inconvenients: els aparells compressors són més cars que els utilitzats per comprimir un líquid, hi ha perill d'ona expansiva per defecte de fuita i tenen coeficient alts de difusivitat que pot contaminar la mostra d'estudi. Per aquesta raó s'utilitzen líquids per comprimir. Aleshores, s'ha de buscar líquids que mantinguin el seu estat per amplis rangs de temperatures i que pertanyin a la temperatura en que es vol treballar perquè no experimentin canvis d'estat en el transcurs dels experiments. Després d'un estudi de substàncies i les seves propietats, es va elegir una silicona (AS100) que es troba en estat líquid de 193,15 a 543,15 K.

Cal destacar però que la silicona utilitzada té una sensibilitat dependent de la pressió. La sensibilitat es refereix a tots aquells factors de l'entorn que puguin afectar la mesura de calorimetria de la mostra. Per tant, s'ha de tenir en compte al tractar les dades obtingudes. Amb un anàlisis de sensibilitat per una mostra que no experimenta canvis de volum (composts tipus Cu-Zn-Al o Cu-Al-Ni) es pot obtenir experimentalment la sensibilitat del calorímetre que s'ha d'aplicar a les dades. Sabent que $\Delta V = 0$ i per l'igualtat de Clausius-Clapeyron [eq. (2.8)] obtenim que $dT/dp = 0$ i per tant es dedueix que Δs no depèn de la pressió per les mostres de cal·libració.

Es va arribar a la conclusió que la sensibilitat es podia aproximar per una recta de regressió de

paràmetres que depenen de la temperatura [eq. (3.3)].

$$Sens = A(T) + B(T)p \rightarrow \begin{cases} A(T) = A_0 + A_1T \\ B(T) = B_0 + B_1T \end{cases} \rightarrow Sens = A_0 + A_1T + (B_0 + B_1T)p \quad (3.3)$$

Sent A_0 , A_1 , B_0 i B_1 constants amb els següents valors (Taula 3.1), S el factor amb el qual s'ha de dividir les dades que s'obtenen amb el DTA a la pressió p i temperatura T :

A_0	$A_1 [K^{-1}]$	$B_0 [bar^{-1}]$	$B_1 [bar^{-1} \cdot K^{-1}]$
0,994	$-1,580 \cdot 10^{-3}$	$-1,096 \cdot 10^{-4}$	$1,663 \cdot 10^{-7}$

Taula 3.1. Coeficients de l'ajust de sensibilitat extrets experimentalment [2].

3.2.2 DTA de 6 kbar

El funcionament del DTA de 6 kbar (Figura 3.6) es basa en el mateix sistema d'injecció de pressió que el de 3 kbar però amb una cel·la comercial d'alta pressió model *MV1-30* de *Polish Academy of Sciences* en comptes del bloc tèrmic amb els pistons de Bridgman. El capçal de la cel·la compta amb 5 termoparells tipus T formats pels metalls coure i constantà i 5 entrades/sortides de senyal elèctric. Malgrat això s'inclouen dos termopiles per tenir un senyal amplificat i amb més sensibilitat, atès que els termoparells es trenquen amb més facilitat. Les termopiles funcionen igual que els termoparells (dos metalls diferents units) però en comptes de un sol parell de metalls se'n connecten varis en sèrie o en paral·lel per tenir més precisió.

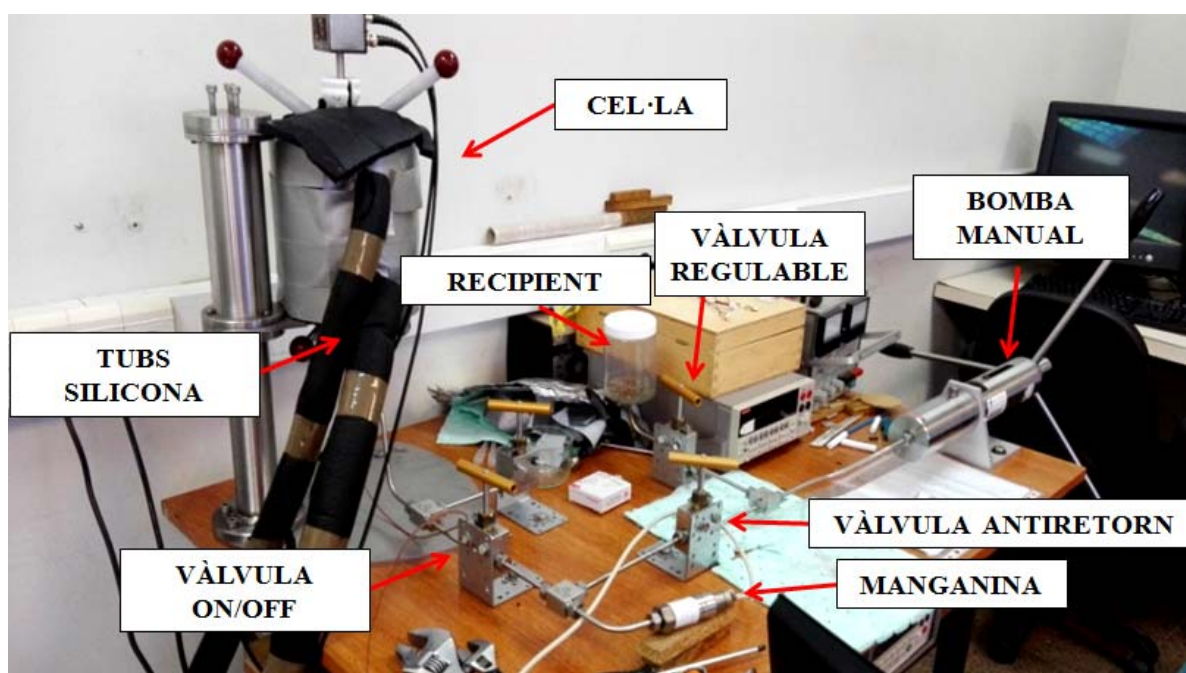


Figura 3.6. Part del sistema DTA de 6 kbar: cel·la i sistema de pressió.

La cel·la s'escalfa i es refreda mitjançant un bany tèrmic *LAUDA Proline RP 1290* [8] connectat a la cel·la a través de dos tubs de silicona aïllats de l'exterior que transporten el líquid i també s'inclou una sonda Pt-100 que envia el senyal de temperatura al bany tèrmic per tal de minimitzar el seu error i permetre una precisió de $\pm 0,02$ K. El bany tèrmic també es connecta a l'ordinador amb un software que actua com a controlador de les rampes de temperatura desitjades.

El rang de temperatures de treball és de 183,15 fins 393,15 K, el que limita poder fer els experiments de la substància TRIS que es vol estudiar. El líquid refrigerant és el responsable d'aquest inconvenient, el *Kryo-51* amb una temperatura d'evaporació de 393,15 K.

Per altre banda el líquid de compressió escollit és el *Termo-fluid DW-Therm M90.200.02* de la marca *Huber*, en aquest cas la seva sensibilitat calorimètrica és independent de la pressió, per tant no caldrà calcular el factor de sensibilitat per corregir les dades obtingudes en acabar l'experimentació.

La resta de la instal·lació és similar a la del DTA de 3 kbar.

4 Cristalls plàstics

En aquest capítol es pretén fer un repàs dels descobriments sobre els efectes calòrics i els motius que han motivat estudiar els efectes barocalòrics dels cristalls plàstics.

4.1 Història dels efectes calòrics en sòlids

El primer que va observar l'efecte calòric en un sòlid va ser Warburg al 1881, va observar un canvi de temperatura en un ferro degut a un canvi de camp magnètic exterior (efecte magnetocalòric) però els primers en proposar un ús pràctic com a tècniques de refrigeració van ser Debye i Giaque, al 1926 i 1927 respectivament [9]. Des d'ençà s'han portat a terme nombroses investigacions i s'han trobat millors resultats any rere any.

Històricament doncs s'han estudiat més els efectes magnetocalòrics però durant l'última dècada s'ha demostrat que molts dels materials estudiats en els efectes magnetocalòrics també presenten BCE degut a que les transicions magnètiques tenen un canvi de volum associat.

La magnitud del camp requerit pels efectes calòrics s'ha de tenir en compte, ja que dona mesura del treball que s'ha de portar al cicle de refrigeració, i per tant de la seva eficiència. Per exemple, per l'aliatge amb memòria de forma basat en Ni-Mn-In és necessària una pressió de 2,6 kbar per adquirir un poder refrigerant (RC) de 120 J/kg i per assolir el mateix valor per efecte magnetocalòric fa falta un camp magnètic de 3,5 T. Cal destacar que a la pràctica amb imants permanents es creen només camps de 1 T, camps superiors són massa costosos energèticament, en canvi és fàcil disposar de màquines que apliquin pressions de 2,6 kbar. D'altra banda els efectes aconseguits a tals pressions són 20 vegades superiors als efectes elastocalòrics [10]. Vist els resultats al 2015 es van realitzar més experiments per diferents composicions del mateix aliatge i es va arribar al millor resultat de BCE fins a l'època. A 2,5 kbar 35 J/(kg K) i 23 J/(kg K) per 6 T [11].

Al 2011 es torna a demostrar que un dels materials d'efectes magnetocalòrics gegants més prometedors, el compost La-Fe-Si-Co, dona més efectes calòrics per una pressió més assequible d'aplicar que el camp magnètic requerit: 9,2 J/(kg K) a 5 T i 8,7 J/(kg K) a 2 kbar [12].

Recentment s'ha portat a terme el primer estudi de BCE en ferroelèctrics, en particular en el Sulfat d'amoni, amb un valor pel BCE de 60 J/(kg K) [13]. Els sistemes ferroelèctrics, degut als seus grans canvis de volum a la transició, prometen un gran potencial en aquest canvi.

Gràcies als resultats d'aquestes investigacions s'arriba a la conclusió de la necessitat de seguir estudiant els efectes calòrics per aplicació de pressió.

En aquest treball es proposa estudiar els BCE en materials cristalls plàstics ja que encara no s'ha portat a terme però se sap que tenen un gran valor de calor latent en la transició plàstica (explicada en el següent apartat).

4.2 Definició

Per entendre el tipus de material que s'estudia en aquest projecte, els cristalls plàstics, cal fer una breu introducció de què és un cristall.

Un sòlid cristal·lí o cristall és aquell que és periòdic en la seva estructura molecular, és a dir, la disposició de les molècules en el sòlid és completament homogeni. Per tant, formen xarxes cristal·lines amb simetria de translació i es defineix la cel·la unitat com la porció més petita de la xarxa que pot generar tota la xarxa cristal·lina per repetició. Els enllaços intermoleculars dels cristalls són generalment gràcies als electrons, aleshores la força principal que manté un cristall és la força elèctrica.

Existeixen quatre tipus de cristalls segons el tipus d'unió entre partícules: iònics, covalents, metàl·lics i moleculars. Els cristalls iònics estan formats per ions positius i negatius units per forces electrostàtiques; els covalents estan units per enllaços covalents que ocorre quan els àtoms comparteixen electrons per completar l'última capa. Els metàl·lics són els que en cada punt reticular del cristall està ocupat per un àtom del mateix metall i els seus electrons són lliures per tota la xarxa, per això són altament conductors. Finalment els cristalls moleculars es formen per molècules no polars i es troben unides per les forces de Van der Waals, forces molt dèbils i són nuls en conductivitat. També tenen punts de fusió baixos.

Dit això, es pot passar a definir els cristalls plàstics.

Cristalls plàstics són substàncies que formen cristalls moleculars i moltes vegades són polimòrfics. Es denominen I, II, III, etc., a les fases sòlides trobades al disminuir la temperatura a partir de la fase líquida. Així, I és la fase estable entre la temperatura de la transició II a I i el punt de fusió i la que forma cristalls plàstics [14]. En realitat la fase I és una mesofase, però amb

un comportament mecànic igual que els sòlids, propietat important pel projecte.

La fase I, o també anomenada fase plàstica, està constituïda per molècules de forma globulars, és a dir, que són pràcticament esfèriques. Aquesta característica és la raó per la qual la fase I té més llibertat de moviment que la fase II. Les molècules roten sobre el seu eix però sense llibertat de translació en una fase que és dinàmica. La barrera entre dos posicions de mínim potencial és suficientment petita i per això apareixen diferents orientacions.

A més a més les molècules de la fase I són d'estructura simètrica, construint una xarxa cristal·lina de estructura cúbica centrada en el cos (BCC) o centrada en les cares (FCC). La formació de xarxes cristal·lines és una propietat solament dels sòlids per aquest motiu la fase I es considera una altra fase de l'estat sòlid.

Per una altra banda la fase II, les molècules es troben totes amb la mateixa orientació i no disposen de llibertat de moviment. La seva xarxa cristal·lina sol ser de cel·la unitària tetragonal però pot ser ortoròmbica, monocínica, etc.

La Figura 4.1 il·lustra l'orientació de les molècules per les diferents fases dels cristalls plàstics. S'observa que la fase I i II conserven l'estructura cristal·lina (propietat únicament dels sòlids) i en canvi la fase líquida no presenta cap mena d'estructura ni ordre orientacional.

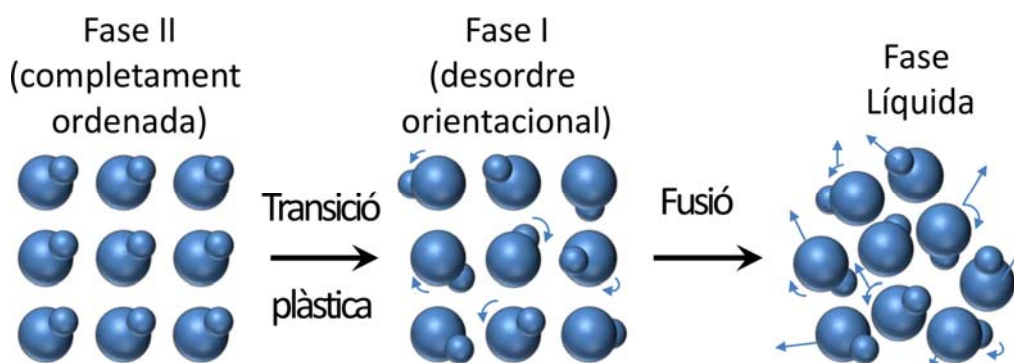


Figura 4.1. Representació de l'ordre orientacional per les fases d'un cristall plàstic.

Les diferents característiques de les fases es demostren en el fet que de la fase II a la I hi ha un considerable augment d'entropia. També s'ha observat que hi ha un considerable canvi de volum entre les dues fases i que és pràcticament independent a la pressió [15], a diferència de la fusió on el canvi de volum disminueix en augmentar la pressió. En tot cas, el canvi finit de volum indica que la transició és de primer ordre (explicat a l'apartat 2.2.1). Aquestes propietats són les que es volen aprofitar per aconseguir efectes calòrics gegants.

En els cristalls plàstics s'ha descobert experimentalment que les variacions d'entropies de transició entre les fases sòlides són més grans que les de fusió. Aquesta propietat és molt

interessant en el present cas d'estudi, on es vol un refrigerant que funcioni en estat sòlid.

És interessant saber que alguns cristalls plàstics tenen una fase intermèdia entre I i II sense pràcticament ordre d'orientació, la qual a vegades només apareix a elevades temperatures.

Com es veu a la Figura 4.2 hi ha un punt on es creuen les corbes de transició del sòlids i de fusió es creuen. A pressions més elevades només es troben la fase líquida i la ordenada.

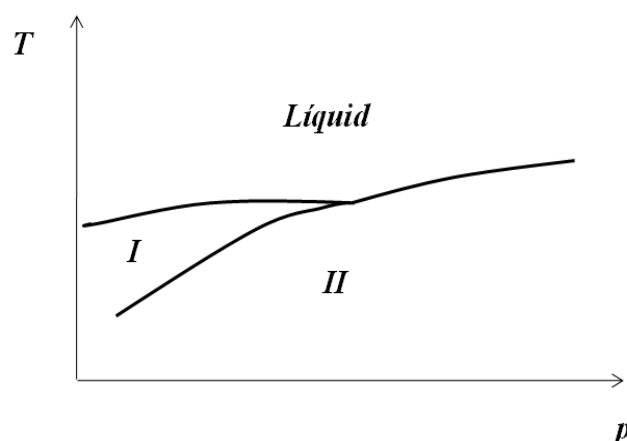
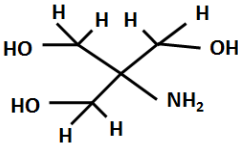
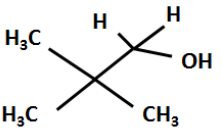


Figura 4.2. Representació esquemàtica de les fases d'un cristall plàstic en un diagrama T-p.

4.3 Materials a estudiar

En aquest treball s'han portat a terme experiments amb dos materials diferents, ambdós cristalls plàstics. El primer és el *Tris(hydroxymethyl)aminomethane* i el segon el *2,2-Dimethyl-1-propanol-99%*. Per abreviar es citen com TRIS i NPA, respectivament i a la Taula 4.1 es resumeixen les seves propietats.

Propietats	TRIS	NPA
Fórmula molecular	$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$
Fórmula estructural		
Massa molecular (g/mol)	121,14	88,15

Temperatura de transició plàstica (K)	406,8	236,5
Temperatura de fusió (K)	442,7	331,4
$\Delta H_{transició\ plàstica}$ (J/g)	280,67	45,38
$\Delta H_{fusió}$ (J/g)	26,0	44,24
$\Delta S_{transició\ plàstica}$ (J/K·kg)	690,94	0,19
$\Delta S_{fusió}$ (J/kg)	58,77	0,13
$[dT/dp(\text{K/kbar})]_{transició\ plàstica}$	6,06	23,70
Estructura cristal·lina de la fase d'alta T	BCC	FCC
Estructura cristal·lina de la fase de baixa T	Ortoròmbica	Tetragonal

Taula 4.1. Principals propietats dels dos materials utilitzats [16], [17].

5 Anàlisi de dades

El següent capítol explica pas a pas els experiments portats a terme per cada un dels materials que es pretenen estudiar. Primer s'extreuen les corbes a pressió atmosfèrica en el DSC i després les corbes per diferents pressions en el DTA. Finalment es tracten les corbes amb el programa informàtic *Origin* per calcular els efectes calòrics.

5.1 Experiments DSC

Per als dos casos s'ha introduït el material en unes càpsules d'alumini per fer una mesura de calorimetria a pressió atmosfèrica amb el DSC. És necessari saber la massa que hi ha a cada càpsula ja que el programa de software del DSC podrà fer una sèrie de càlculs, com ara, obtenir la C_p (capacitat calorífica a pressió constant) i la variació d'entalpia i d'entropia en les transicions. Els resultats del DSC serveixen per calibrar les dades que s'obtenen per pressions diferents a zero amb les altres tècniques (DTA). El calibratge és degut a que en realitat dels calorímetres a alta pressió s'obtenen voltatges diferencials proveïts per els termoparells.

En el DSC es dissenyen experiments sabent les temperatures de canvi de fase de la literatura (Taula 4.1) perquè la mostra experimenti les transició plàstica i la fusió. Es realitzen diferents experiments a diferents velocitat de fluxos de calor. És important tenir en compte la temperatura del fusió perquè si es porta fins una temperatura massa superior a la de fusió és probable que la pressió de vapor sigui massa elevada i es filtri la mostra fora de la càpsula, fent que la mostra perdi massa. Si passa, els càlculs que es realitzen amb les posteriors transicions són erronis. Per tant, s'ha de tornar a encapsular una nova mostra, pesar-la i repetir l'experiment. En conclusió, s'han de programar les rampes de tal manera que es comenci a refredar tan aviat com hagi acabat la transició de fase I a líquida.

A continuació es representen les corbes més rellevants obtingudes amb el DSC. A la Figura 5.1 s'observa una mostra de TRIS de 7,28 mg que a temperatura ambient es troba en la fase II, s'escalfa a 5 K/min passant per la transició plàstica i la fusió, processos endotèrmic. Posteriorment es segueix amb un refredament a la mateixa velocitat fins aconseguir les dues transicions inverses, processos exotèrmics. Aleshores, el resultat és un cicle entre 280 i 465 K, aproximadament, i s'ha dibuixat fletxes per indicar el sentit seguit en el procés.

Cal destacar que a simple vista es pot veure com la transició plàstica absorbeix força més calor que la fusió, propietat comuna en els cristalls plàstics com s'ha comentat anteriorment. Per altra banda, al refredar, la transició de líquid a fase plàstica (I) es produeix només uns graus per sota que la transició de fase plàstica a líquid en l'escalfament. En canvi per la transició de fase plàstica a fase ordenada (II), en el refredament, és d'uns 60 graus menys que la temperatura de transició a l'escalfament. Aquest fenomen s'ha explicat en el capítol 2.1, és la histèresi del material. S'ha de recordar que no és convenient disposar de materials amb molta histèresi ja que redueix o elimina els efectes calòrics reversibles que es poden implementar en una màquina de refrigeració de funcionament cíclic.

Com es pot veure en el cas de l'NPA la histèresi és força menor (Figura 5.3), només al voltant de 20 graus. L'elevada histèresi del TRIS fa que en el refredament els pics de transició de la fase I a la II siguin molt allargades (arribant a sortir del gràfic), això és degut a que pateixen una transició de fase molt abrupta.

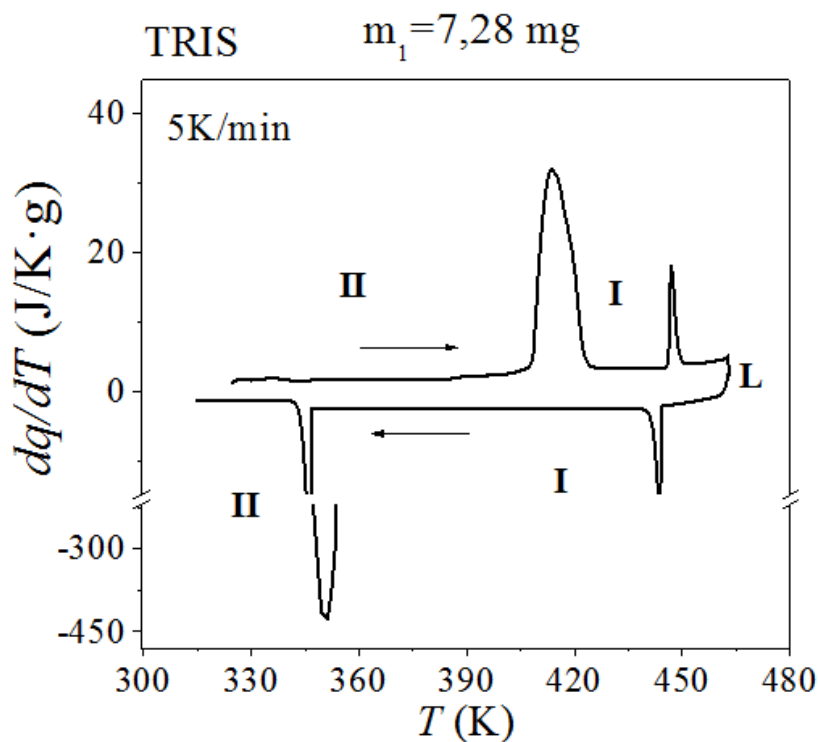


Figura 5.1. Corba del DSC amb transició plàstica i fusió a 5 K/min per una primera mostra de TRIS de 7,28 mg.

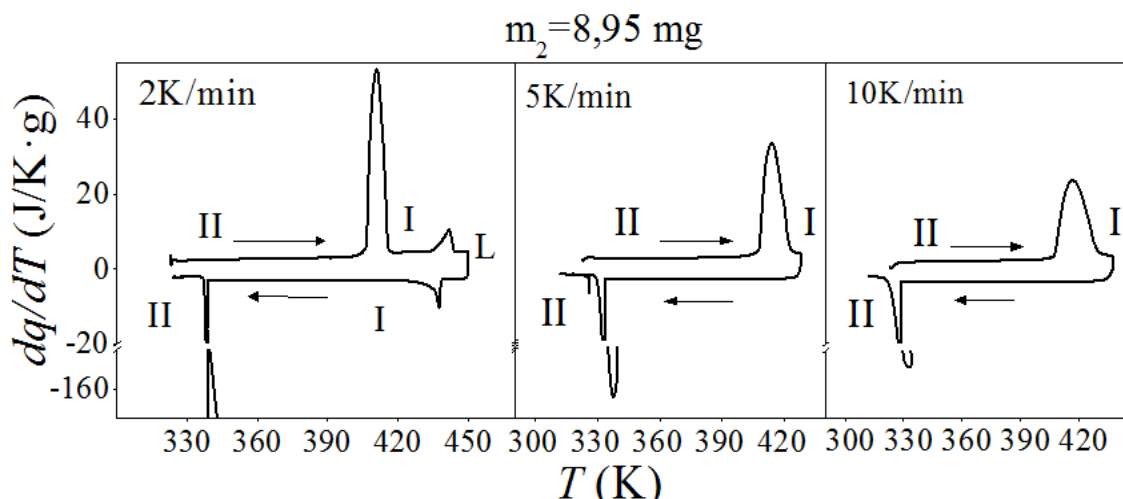


Figura 5.2. Corbes del DSC a 5, 10 i 2 K/min per una segona mostra de TRIS de 8,95 mg.

La Figura 5.2 il·lustra tres corbes més per una segona mostra del TRIS de 8,95 mg a diferents velocitats: 2, 5 i 10 K/min, només la primera presenta la fusió, les altres només fan la transició plàstica. S'ha de ressaltar que com menors són les velocitats de flux de calor, més estretes i altes són les corbes en les transicions. Això és degut a que si ha de tenir una variació d'entalpia igual significa que ha de tenir una àrea igual. Per tan, si la transició es realitza més lentament, l'interval de temperatures en que dura la transició és menor, el que implica un pic més alt. Aquesta situació també provoca que les temperatures dels pics calorimètrics variïn amb el ritme d'escalfament. Per aquesta raó, en general es determina la temperatura de transició com la temperatura d'inici del pic. Més concretament, la temperatura a la qual, la pendent màxima del pic calorimètric talla la línia de base.

D'altra banda la Figura 5.3, que correspon a l'NPA, mostra que les dos transicions són de magnituds similars entre elles.

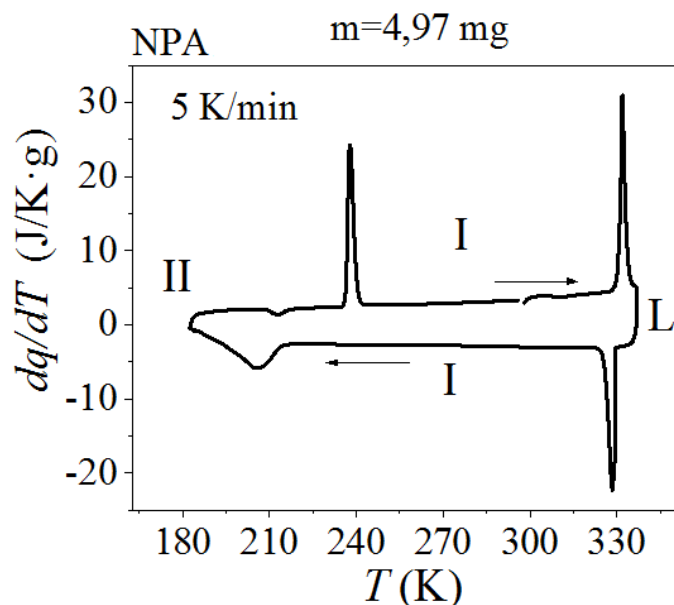


Figura 5.3. Corba de DSC amb transició plàstica i fusió a velocitat 5K/min per una mostra d'NPA de 4,97mg.

Un cop obtingudes les corbes, s'integren en les transicions en funció de la temperatura per obtenir l'entalpia. En realitat el DSC realitza corbes en Watts, per tant, s'ha de fer un canvi d'unitat. Amb les equacions (5.1) i (5.2) es calculen les variacions d'entalpia i d'entropia de transició. Les taules Taula 5.1 i Taula 5.2 mostren els resultats més rellevant extrets del DSC dels dos materials i la mitjana que després es necessita per calibrar els resultat que s'obtenen amb les altres tècniques d'experimentació (DTA). Per realitzar les mitjanes s'han descartat els resultats que més difereixen de la majoria o del valor de la literatura.

$$\Delta h_t = \frac{1}{m} \int_{T_I}^{T_F} \left(\frac{dQ}{dt} \frac{1}{\dot{T}} \right) dT \quad (5.1)$$

$$\Delta s_t = \frac{1}{m} \int_{T_I}^{T_F} \left(\frac{\left(\frac{dQ}{dt} \right) \frac{1}{\dot{T}}}{T} \right) dT \quad (5.2)$$

Massa (mg)	$\frac{dT}{dt}$ (K/min)	Escalfament o refredament	$ \Delta h_t $ (J/g)	$ \Delta s_t $ (J/kg·K)
7,28	5	Escalfament	280,1	681,8
7,28	5	Refredament	203,7	585,4
7,28	2	Escalfament	270,6	663,5

8,95	5	Escalfament	284,8	685,7
8,95	10	Escalfament	290,2	698,4
8,95	10	Refredament	202,9	605,5
Mitjana		Escalfament	281,4	682,4
		Refredament	203,1	599,3

Taula 5.1. Resultats del DSC del TRIS.

Massa (mg)	$\frac{dT}{dt}$ (K/min)	Escalfament o refredament	Δh_t (J/g)	Δs_t (J/kg·K)
4,97	5	Escalfament	239,7	203,9
4,97	5	Refredament	200,5	197,3

Taula 5.2. Resultats del DSC de l'NPA.

En principi el valor absolut en l'escalfament i en el refredament de una transició ha de ser igual. Un cop més la diferencia dels valors en els escalfaments i en els refredaments s'expliquen per la histèresi (l'apartat 2.2.2). Es pot observar que els valors de l'NPA són menys dispars perquè té menys histèresi que el TRIS.

5.2 Experiments DTA

Com s'ha explicat a l'apartat 3.2, el laboratori disposa de dos sistemes d'anàlisi tèrmic diferencial (DTA). Una funciona fins a 6 kbar i l'altre fins 3kbar. La cambra d'alta pressió treballa en un rang de temperatures de 183,15 fins 393,15 K. Per això es fa servir per els experiments de l'NPA ja que la seva transició és dintre aquest rang. Per altre banda el sistema a 3 kbar treballa a un rang major de temperatures, fins a la temperatura de fusió de la càpsula d'estany 505,05 K. Per això els experiments del TRIS es fan en aquesta. Per culpa d'aquestes restriccions s'obtenen corbes fins a 3 kbar per el TRIS i en canvi per l'NPA s'aconsegueixen corbes fins a 6 kbar.

A més a més, pels refredaments de l'NPA i per culpa de la histèresi no ha estat possible arribar a les temperatures prou baixes de transició per les pressions de zero a 0,5 kbar. Per tant no s'han realitzat els assajos per aquelles pressions.

És important ressaltar que en els experiments s'ha tingut en compte l'expansió del líquid de compressió al pujar la temperatura, el que provoca un augment de pressió. És a dir, que quan es

vol mirar la transició a una certa pressió, la pressió abans de començar l'assaig ha de ser menor a la que es vol estudiar. Es pot calcular una aproximació de la pressió inicial de l'assaig calculant el pendent pressió en funció de la temperatura (dp/dT) de les dades experimentals, en una primera corba de prova. Per la cel·la de 6 kbar la variació de la pressió amb la temperatura és aproximadament 10 bar/K, en canvi per la cel·la de 3 kbar és 1 bar/K. En el cas de la cel·la de 3 kbar (on s'ha experimentat amb el TRIS) s'ha decidit menysprear la variació a l'hora de dissenyar els experiments.

Cada cicle de escalfament i refredament a una certa pressió es guarda en un arxiu amb les dades de temperatura, pressió i diferencial de voltatge per cada segon, que és el període que s'escull abans de començar l'experiment. Aquests arxius es tracten i analitzen en el programa *Origin* menys l'integral per treure l'entalpia, l'entropia i la temperatura d'inici de transició, que es fa en el programa *CALATO 9.BAS*. Aquest programa està dissenyat exclusivament per la integració de senyals calorimètrics en llenguatge *Basic*, versió 6.0 de Gener de 2001. L'integral no es realitza directament a l'*Origin* perquè el seu mètode és més imprecís ja que utilitza una derivada menys fina.

Les figures

Figura 5.4 i Figura 5.5 ensenyen les corbes que s'introdueixen al programa *CALATO* per fer les seves integrals.

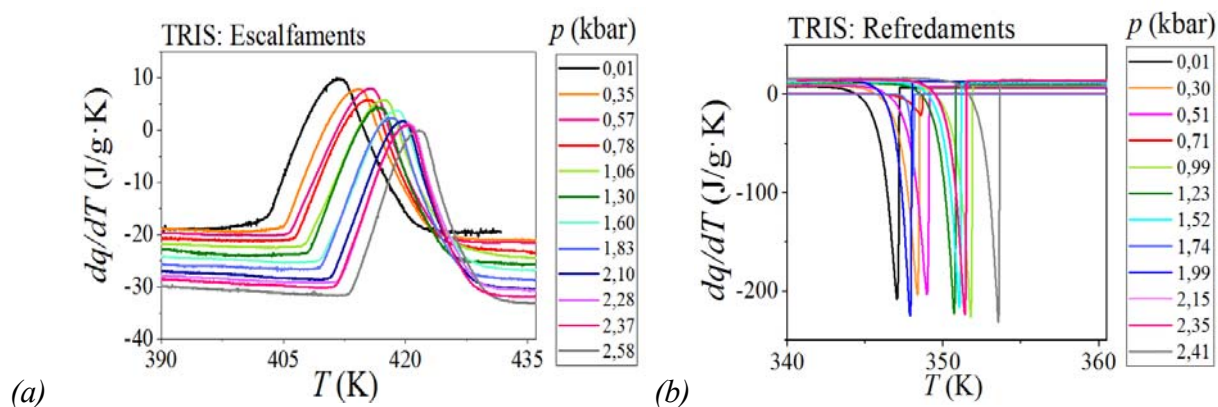


Figura 5.4. Senyal calorimètrica en funció de la temperatura per un procés d'escalfament (a) i de refredament (b) del TRIS.

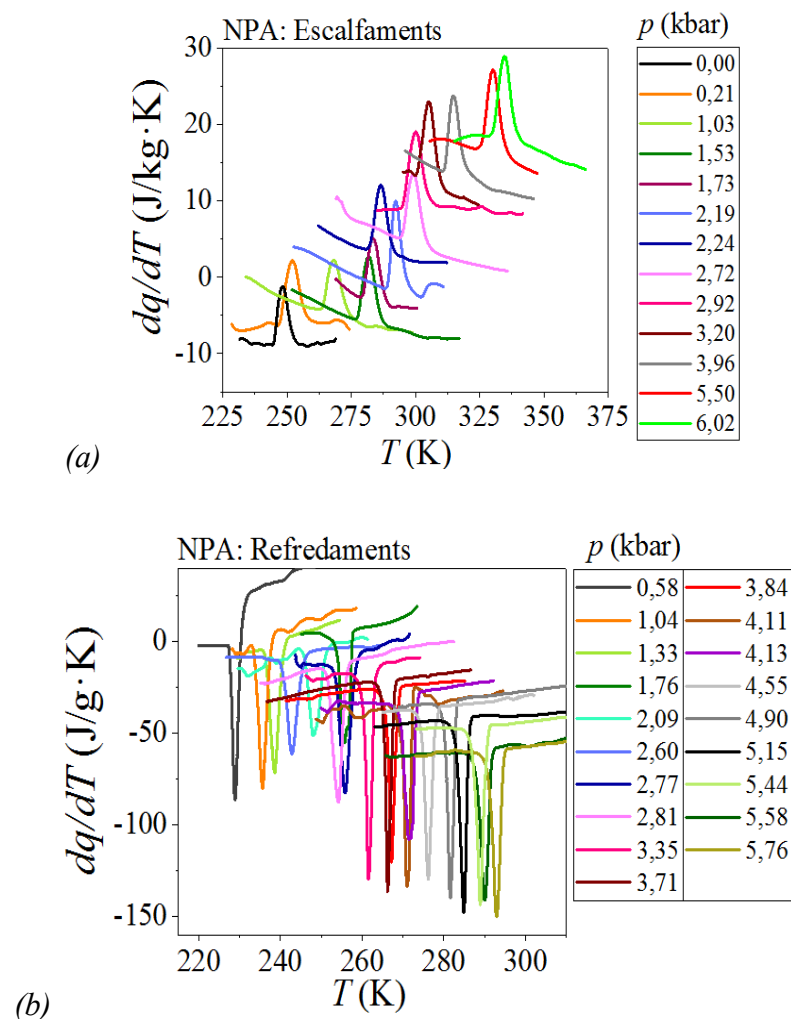


Figura 5.5. Senyal calorimètrica en funció de la temperatura per un procés d'escalfament (a) i de refredament (b) de l'NPA.

Un cop obtingudes les temperatures d'inici de transició, per saber a quina pressió ocorre exactament es fa una regressió amb les dades de pressió i temperatura recollits amb el DTA. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 5.6 on es torna a evidenciar la gran histèresi del TRIS que té quasi 60 graus de diferència entre les temperatures de transició en l'escalfament i el refredament. Aquesta característica del TRIS fa que el material no sigui apte per ser utilitzat en màquines de funcionament cíclic. Pel contrari, l'NPA mostra un comportament amb molta menys histèresi i, per tant, completament reversible per una màquina cíclica a partir d'un mínim de uns 1,7 kbar: es mira la temperatura en els escalfaments a zero bars i per aquesta temperatura, en els refredaments es busca la pressió corresponent (mínima pressió a la qual es té reversibilitat). És a dir, simulant el procés isotèrmic d'alta temperatura a baixa temperatura del cicle de refrigeració amb histèresi (Figura 2.7).

El pendent experimental dT/dp de la recta d'ajust de les temperatures de transició en funció de la

pressió del TRIS (Figura 5.6.a) és quasi la meitat del valor que aporta la literatura, tal volta pot tenir a veure amb els mètodes experimentals en que es van obtenir. Respecte l'NPA, comença amb un pendent força similar (22,1 K/kbar respecte a 23,7 K/kbar de la literatura) però no és constant i disminueix amb la pressió. (Figura 5.6.b). D'altra banda es pot observar el comportament convencional de l'efecte barocalòric: augmenta la temperatura en augmentar la pressió.

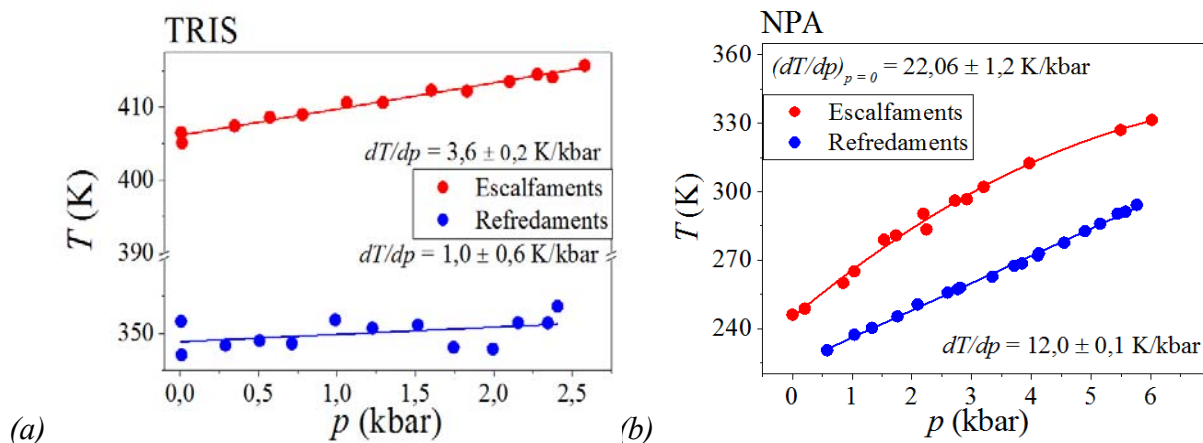


Figura 5.6. Temperatures de transició en funció de la pressió pel TRIS (a) i pel NPA (b).

A continuació es calibren els valors d'entalpies i d'entropies obtingudes amb *CALATO* amb el valor aconseguit en el DSC, ja que en realitat el que obtenim amb el DTA són diferències de voltatge i s'han de calibrar les magnituds.

El paràmetre Y s'utilitza per referir-se a les entalpies no calibrades resultants de l'anàlisi amb *CALATO* i el paràmetre Z per referir-se a les entropies no calibrades. S'elabora una regressió lineal de Y respecte la pressió. A continuació s'ha d'imposar que l'ordenada d'origen de la recta de regressió sigui l'entalpia a zero bars aconseguida amb el DSC. Per tant la divisió de l'entropia a pressió atmosfèrica per la intersecció de la recta de regressió dóna el factor corrector a aplicar a totes les entropies virtuals.

Per una recta de regressió resultant com (5.3):

$$Y(p) = a + bp \quad (5.3)$$

El factor corrector (FC) és (5.4):

$$FC = \frac{\Delta h_t(p = 0 \text{ bar})}{a} \quad (5.4)$$

A l'annex poden trobar-se les taules de valors de les transicions per les pressions estudiades.

La Figura 5.7 i il·lustra els valors d'entropia (a) i entropia (b) de transició després de calibrar del TRIS i la Figura 5.8 el mateix per l'NPA. Els punts de color vermell corresponen a les transicions per els escalfaments i els punts de color blau als refredaments.

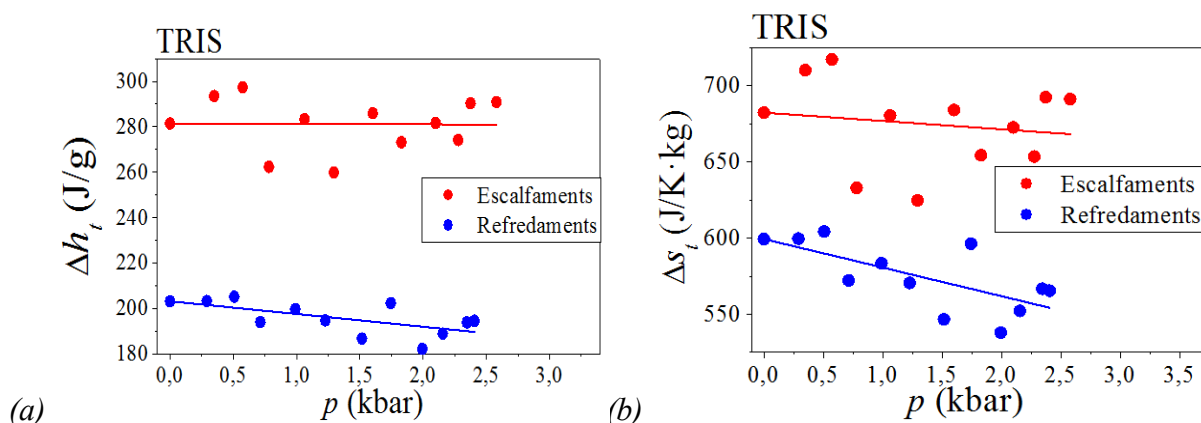


Figura 5.7. Entalpies (a) i entropies (b) de transició del TRIS en funció de la pressió. En vermell es marquen els escalfaments i en blau els refredaments.

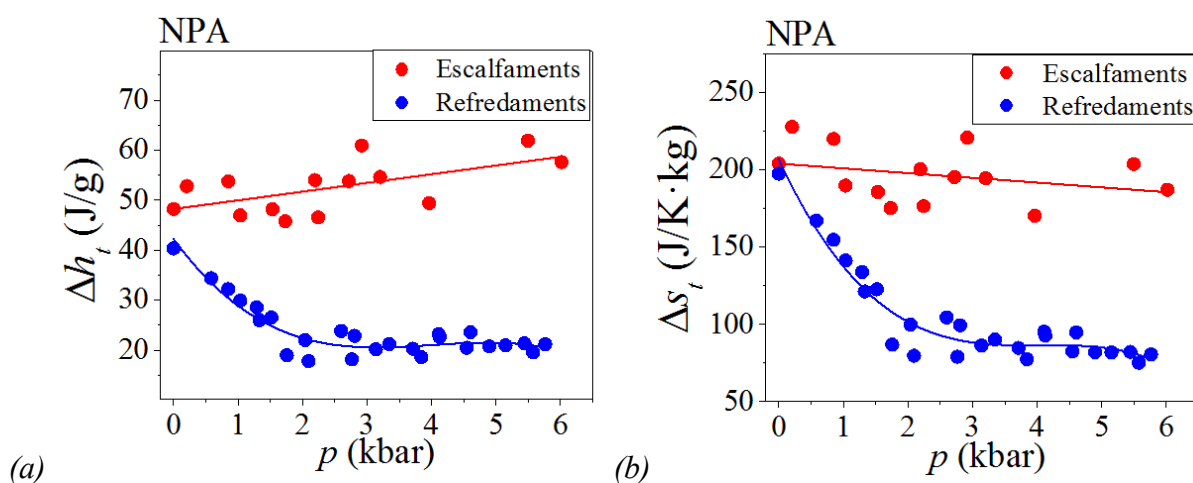


Figura 5.8. Entalpies (a) i entropies (b) de transició del NPA en funció de la pressió. En vermell es marquen els escalfaments i en blau els refredaments.

Crida l'atenció que en quasi tots els casos es pugui realitzar un ajust lineal menys en els refredaments de l'NPA que són necessàries regressions de tercer grau.

Els següents gràfics (Figura 5.9 i Figura 5.10) que corresponen a la variació d'entropia s'han extret de l' integral acumulada i el valor de la entropia de transició seguint l'equació (5.5). Sabent que la integral acumulada obtinguda amb el *CALATO* és:

$$x(T) = 1 - \frac{\int_{T_I}^T \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT}{\int_{T_I}^{T_F} \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT} \rightarrow \int_{T_I}^T \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT = \Delta s(T) = (1 - x(T)) \int_{T_I}^{T_F} \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT \quad (5.5)$$

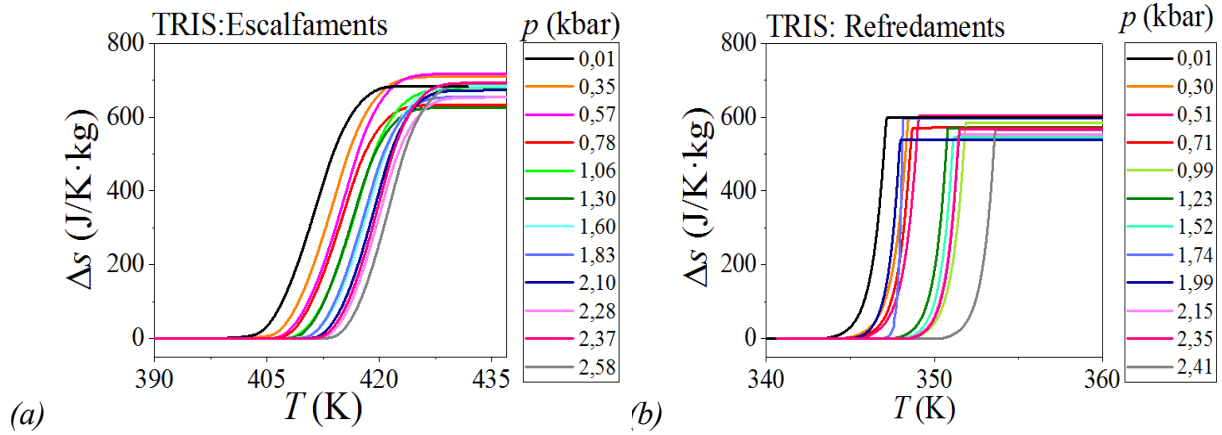


Figura 5.9. Variació d'entropia d'escalfament (a) i de refredament (b) en la transició del TRIS en funció de la temperatura a diferents pressions.

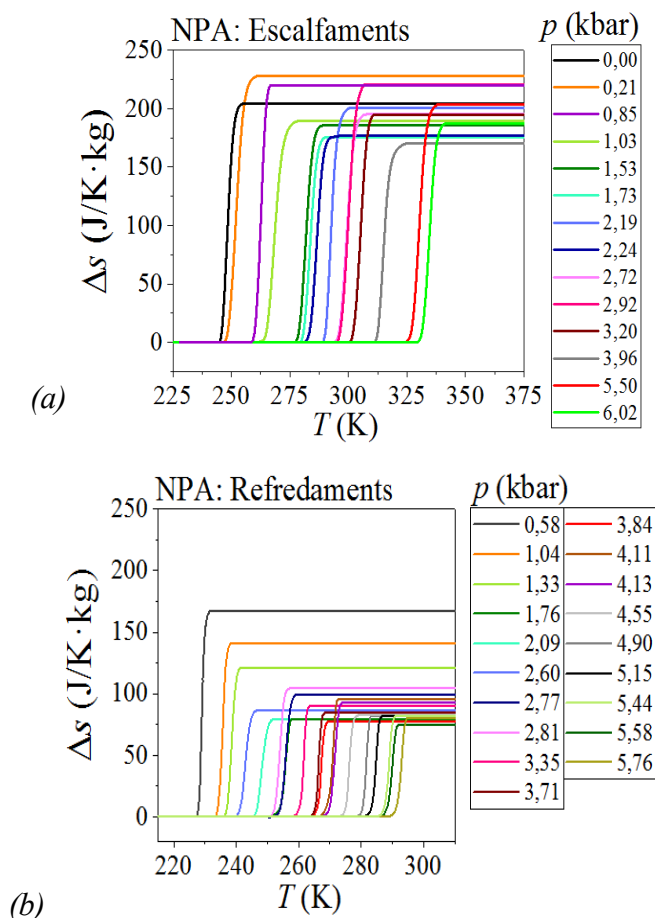


Figura 5.10. Variació d'entropia d'escalfament (a) i de refredament (b) en la transició del NPA en funció de la temperatura a diferents pressions.

Respecte a les corbes de refredament de l'NPA (Figura 5.10.b), cal ressaltar com es redueix considerablement amb l'augment de pressió. Aplicant aquesta condició a la equació de Clausius-Clapeyron [eq. (2.8)] i sabent que dT/dp és constant (Figura 5.6.b) es dedueix que hi ha un canvi de volum en la transició. Pel mateix raonament i mirant els escalfaments de l'NPA, la variació d'entropia es manté constant en augmentar la pressió en canvi dT/dp disminueix, per tant es torna a arribar a la conclusió que pujant la pressió la variació de volum disminueix. Aquest fet explica la necessitat d'ajust amb equació de segon grau per el les temperatures de transició en els escalfaments de l'NPA.

Arribat a aquest punt ja es pot calcular l'efecte barocalòric fent la resta de les variacions d'entropia a una pressió donada menys la de menor pressió que és pressió zero excepte en el cas dels refredaments de l'NPA, que es 0,58 kbar.

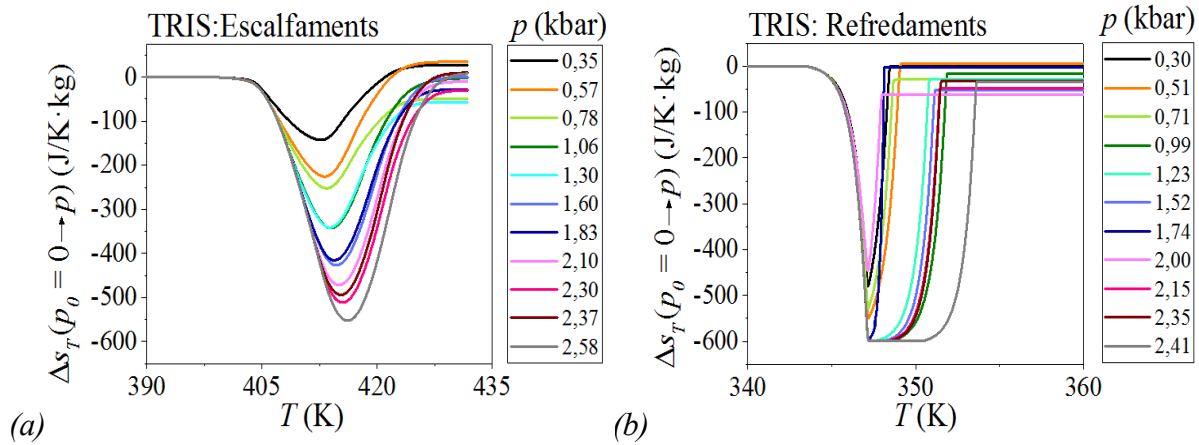


Figura 5.11. Variació d'entropia en un procés de compressió isoterm des de pressió atmosfèrica a la indicada per cada corba. Les corbes d'escalfament (a) i refredament (b) corresponen al TRIS.

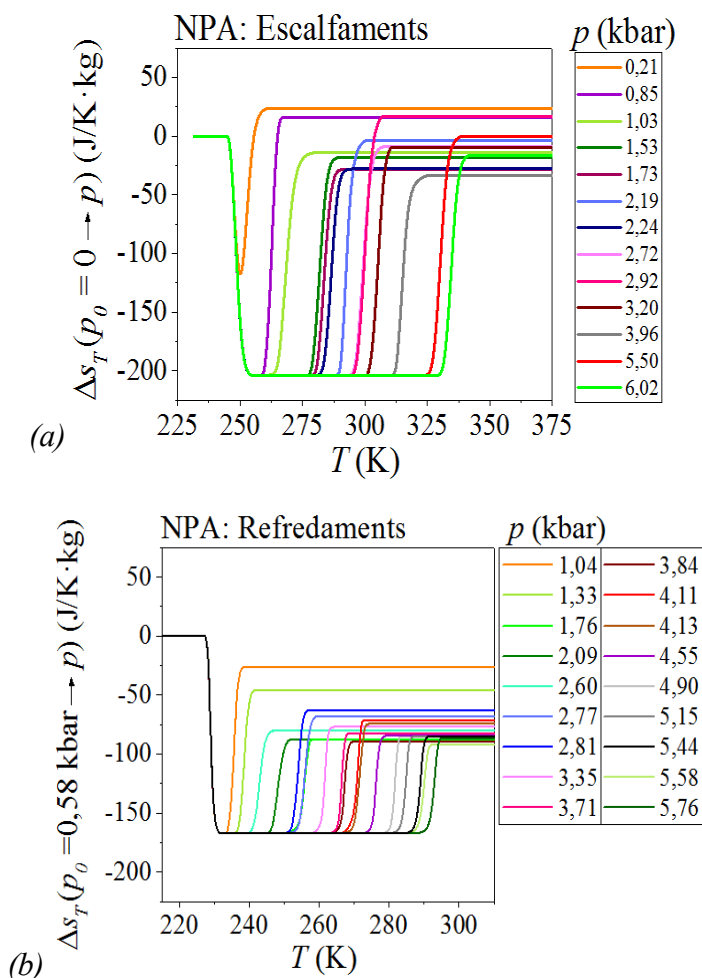


Figura 5.12. Variació d'entropia en un procés de compressió isoterm des de pressió atmosfèrica per els escalfaments (a) i des de 0,58 bar pels refredaments(b) a la pressió indicada per cada corba. Les corbes corresponen al NPA.

Com s'ha comentat, tenim reversibilitat només pel cas de l'NPA a partir de 0,58 kbar. Es poden calcular les corbes de variació d'entropia en un cicle agafant les corbes de refredament de variació d'entropia de cada pressió (Figura 5.10.b) i restar la variació d'entropia en l'escalfament a pressió zero, en lloc de la de refredament a zero bars.

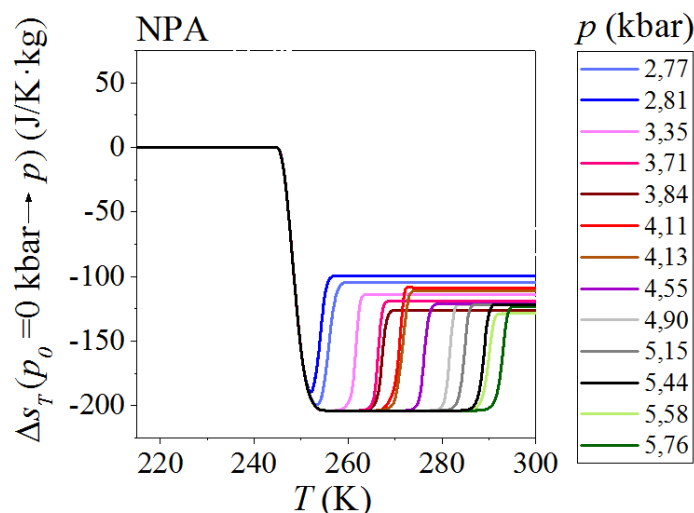


Figura 5.13. Efecte calòric de l'NPA en un cicle reversible.

Finalment, es pot calcular el valor del poder calorífic (RC que significa *Relative Capacity*) amb l'equació:

$$RC = \Delta s_{m\grave{a}x} FWHM \quad (5.6)$$

On $\Delta s_{m\grave{a}x}$ és el màxim efecte calòric per una pressió i $FWHM$ és l'interval de temperatures que tenen el valor de la meitat de $\Delta s_{m\grave{a}x}$. No s'ha calculat el poder calorífic dels refredaments de l'NPA ja que no es tenen les corbes fins a la meitat del seu màxim i poder saber el rang de temperatures. A la Figura 5.14 s'han representat els valors del TRIS (a) i de l'NPA en funció de la pressió.

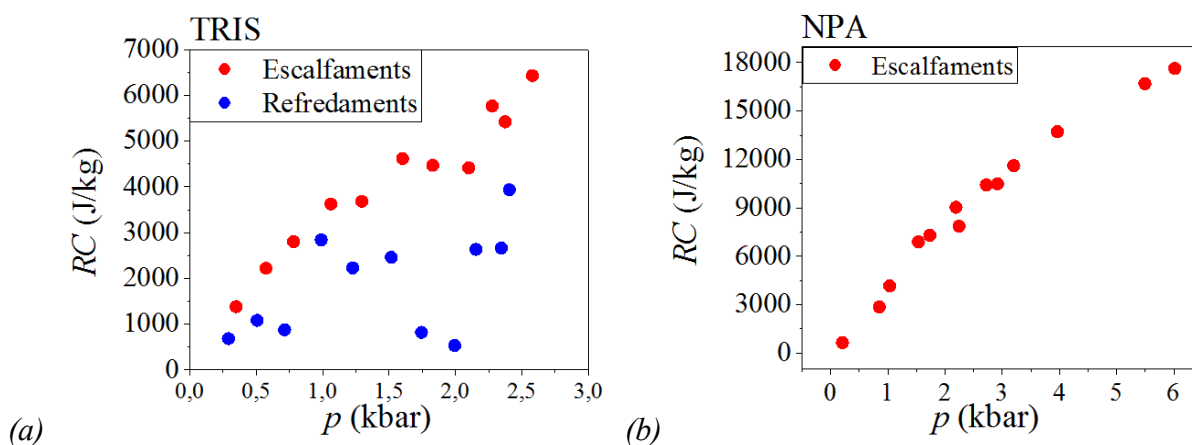


Figura 5.14. Poder calorífic del TRIS (a) i de l'NPA (b) en funció de la pressió.

A continuació es presenta un esquema a mode de resum del procés que s'ha realitzat per l'estudi barocalòric del TRIS i l'NPA (Figura 5.15). Els quadres de color vermell representen la tècnica, mètode o equació utilitzada i els quadres de color verd representen la dada que s'obté.

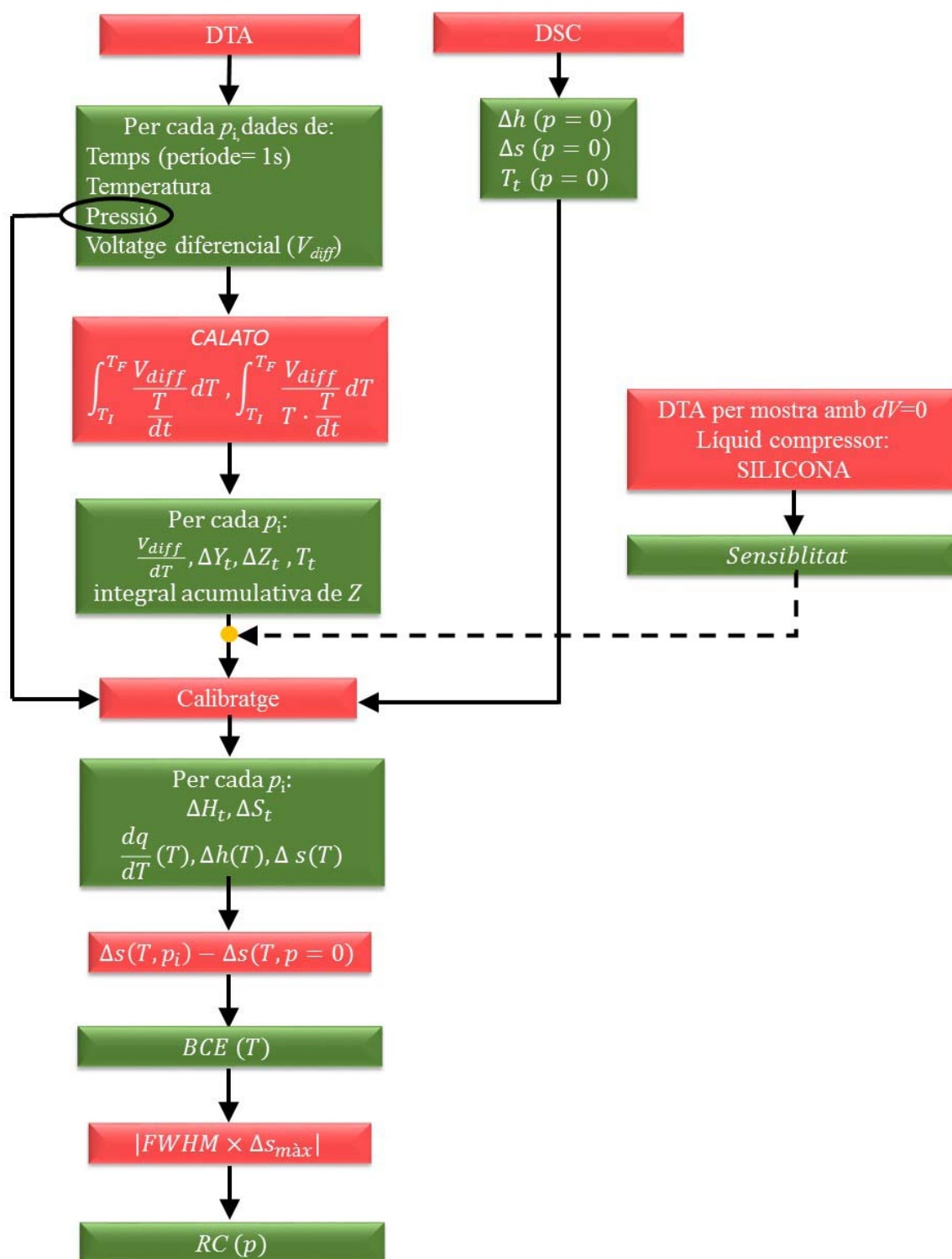


Figura 5.15. Esquema del procés d'experimentació per obtenir l'efecte calòric.

Un cop ja obtinguts els efectes calòrics es poden calcular altres paràmetres que serveixen per donar més informació. Per exemple, la força barocalòrica (*barocaloric strength, BCS*) que indica amb quines pressions s'obté el màxim rendiment [eq. (5.7)].

$$BCS = \frac{\Delta s_T}{\Delta p} \quad (5.7)$$

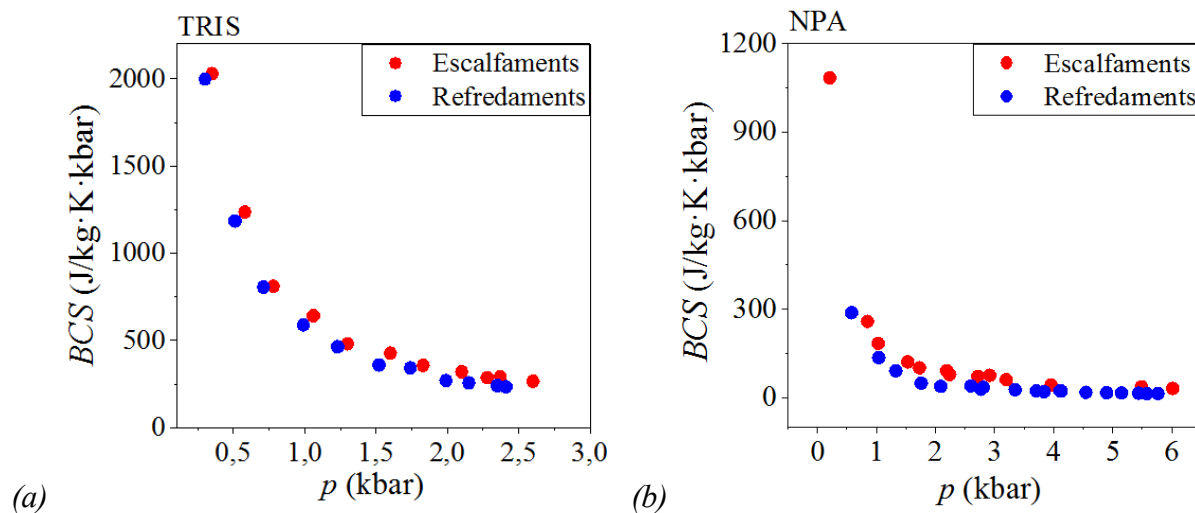


Figura 5.16. Força barocalòrica en funció de la pressió del TRIS (a) i de l'NPA per els escalfaments (en vermell) i els refredaments (en blau).

La Figura 5.16 mostra el comportament decreixen en augmentar la pressió del valor de la força barocalòrica, és a dir que el seu màxim valor es troba en la menor magnitud del camp de pressions.

Per acabar també es pot calcular el canvi de volum a la transició mitjançant l'equació de Clausius-Clapeyron (2.8) com es pot veure a la Figura 5.17. Els resultats de l'NPA són d'esperar pel comportament no lineal de la temperatura de transició en funció de la pressió en els escalfaments Figura 5.6.b i el comportament no lineal de la variació d'entropia en la transició dels refredaments Figura 5.8.b.

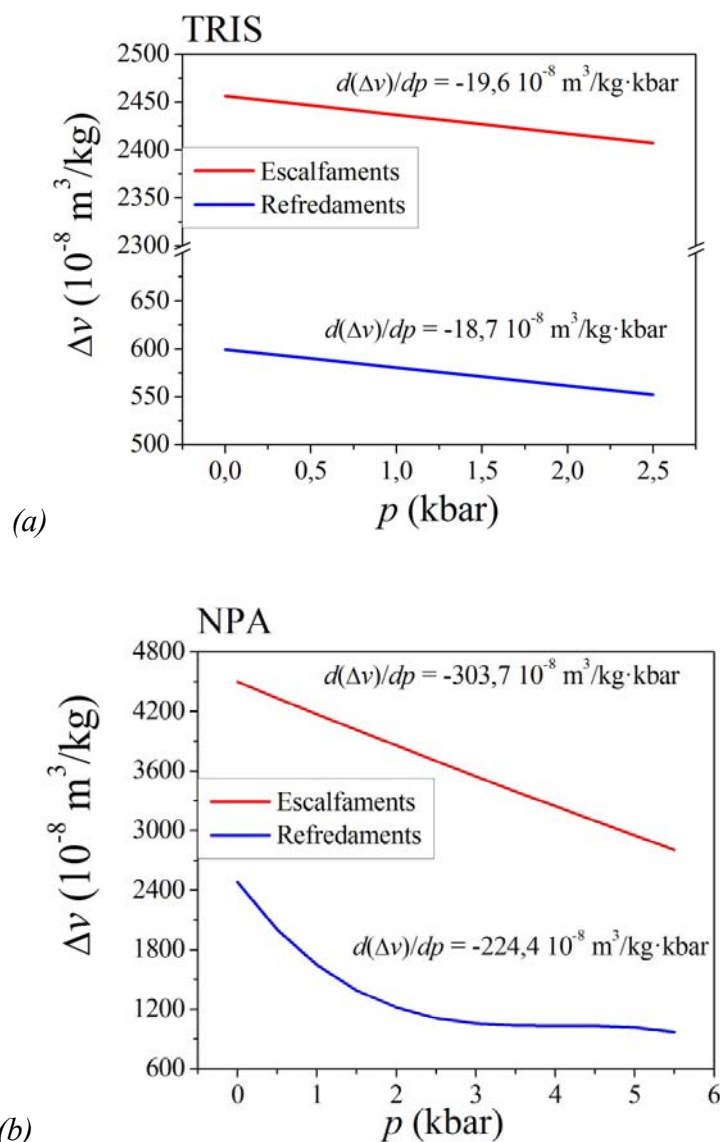


Figura 5.17. Variacions de volum en la transició del TRIS (a) i de l'NPA (b) pels escalfaments i els refredaments.

5.3 Errors

S'ha considerat adient introduir un apartat per estimar la fiabilitat dels resultats, ja que en cada pas existeixen uns certs errors que es van acumulant al llarg de l'experiment.

En primer lloc, pel que fa al DSC es pot tenir error al mesurar la massa del material dins la càpsula (ínfim per la gran precisió de la bàscula), error en el senyal calorimètric, pel calibratge i finalment diferències segons l'interval d'integració que és la font més gran d'incertesa.

En segon lloc, en el DTA hi ha error en el senyal calorimètric, en la mesura de la temperatura, per el calibratge i per l'interval d'integració. El calibratge es porta a terme amb les dades

obtingudes en el DSC, el que implica que se l'hi ha de incloure tot l'error acumulat en el DSC i per separat l'error de calibrar el líquid compressor. Cal destacar que les corbes en el DTA són més irregulars i el que significa que l'elecció de l'interval d'integració normalment presenta més error.

Per tot això s'estima un error al voltant d'un 10% en els resultats obtinguts com per els BCE i els RC. Cal mencionar que no s'han posat barres d'error en el projecte però que hi ha prou estadística com perquè la dispersió de les mesures ens doni una estimació de la magnitud de l'error.

5.4 Comparació dels resultats

En aquest apartat es pretén comparar els valors obtinguts de BCE amb altres substàncies estudiades anteriorment, per tal de poder extreure conclusions. Les tres primeres substàncies de la Taula 5.3 són refrigerants que s'utilitzen actualment per sistemes per compressió de vapor, per tant el valor de la variació d'entropia i la temperatura pertanyen a la d'evaporació. La resta de la taula són els resultats més destacables que s'han obtingut en les investigacions fins el dia d'avui. S'ha decidit fer la comparació amb les dades obtingudes a pressions d'uns 2 kbar ja que els altres resultats són també pel voltant d'aquestes pressions. A més , és un camp relativament fàcil d'aplicar en la pràctica.

<i>Material</i>	<i>Estat</i>	<i>p(kbar)</i>	<i>T (K)</i>	<i>Δs_t (J/kg·K)</i>	<i>RC (J/kg)</i>
R-134a [18]	Vapor	1,0	247	1825	-
R-22 [18] Error! No se encuentra el origen de la referencia.	Vapor	1,0	116	1745	-
Amoníac [18]	Vapor	0,0	240	5820	-
Ni_{49,26} Mn_{36,08} In_{14,66} [10]	Sòlid	2,6	293	24	120
LaFe_{11,33} Co_{0,47} Si_{1,2} [12]	Sòlid	2,0	237	8,7	180
Fe₄₉ Rh₅₁ [4]	Sòlid	1,1	308	12,5	105
Sulfat d'amoni [13]	Sòlid	1,0	219	60	276
TRIS [valors obtinguts en aquest treball]	Sòlid	2,1	414	673	4417
NPA [valors obtinguts en aquest treball]	Sòlid	2,2	290	200	9029

Taula 5.3. Efectes calòrics de diferents substàncies.

Veient els resultats, es pot comparar amb el millor valor anterior a l'estudi, el Sulfat d'amoni. Per les variacions d'entropia isotèrmiques obtenim uns resultats quasi 11 vegades millor per el TRIS i un factor de 3 per l'NPA. D'altra banda per l'RC es té un increment de 16 pel TRIS i 33 per l'NPA.

És important notar que encara no tenen les magnituds dels refrigerants actuals com l'R-22.

6 Planificació temporal i costos:

L'estimació del temps invertit en el projecte es pot observar a la Taula 6.1. No s'han tingut en compte ni les hores de recerca d'informació ni el temps invertits en la redacció de la memòria.

Tasca	Estimació	Número aproximat	Hores
Experiments en el DSC	2 hores/experiment	10 experiments	20
Experiments en el DTA de baixa pressió	2 hores/experiment	15 experiments	30
Experiments en el DTA de alta pressió	2 hores/experiment	30 experiments	60
Tractament de dades	40 hores/material	2 materials	80
Total			190

Taula 6.1. Hores necessàries per dur a terme l'estudi.

Per una altra banda, s'ha elaborat una aproximació del cost del projecte desglossat per costos relacionats amb les màquines necessàries (Taula 6.2, Taula 6.3 i Taula 6.4) per la realització del projecte i els productes consumibles utilitzats (Taula 6.5). Per la maquinària no s'ha inclòs l'aparell per muntar les càpsules del DSC ni la bàscula d'alta precisió ja que pel poc temps que s'utilitzen en comparació a la seva vida útil són negligibles.

DTA 6 kbar		Preu unitat	Unitats	Preu (€)
Suport per la paret	<i>PolishAcademy of Sciences</i> [17]	1256,00	1	1256,00
Recipient <i>MVI-30</i>	<i>PolishAcademy of Sciences</i>	16106,00	1	16106,00
Tapadora per mesures elèctriques	<i>PolishAcademy of Sciences</i>	4000,00	1	4000,00
Bany tèrmic <i>Proline RP 1290</i>	<i>LAUDA</i> [20]	1200,00	1	1000,00
Bomba manual	<i>Sitec</i> [7]	3359,66	1	3359,66

Desviació	<i>Sitec</i>	132,22	2	264,44
Vàlvula regulable	<i>Sitec</i>	356,40	1	356,40
Vàlvula antiretorn	<i>Sitec</i>	745,26	1	745,26
Vàlvula ON/OFF	<i>Sitec</i>	297,50	1	297,50
Capil·lar (D= 1,6mm)	<i>Sitec</i>	59,35	4	237,40
Sonda Pt-100	<i>Sitec</i>	53,20	1	53,20
Multímetre	<i>Hewlett Packard</i>	1250,00	2	2500,00
Manòmetre	<i>Martin-Marten</i>	811,37	1	811,37
Termopiles	<i>RS Componentes [21]</i>	134,34	6	806,04
			Total	31793,27

Taula 6.2. Preus dels elements de la DTA 6 kbar.

DTA 3kbar [7]	Marca	Preu unitat	Unitats	Preu (€)
Bomba manual	<i>Sitec</i>	3359,66	1	3359,66
Desviacions	<i>Sitec</i>	132,22	2	264,44
Vàlvula regulable	<i>Sitec</i>	356,40	1	356,40
Vàlvula antiretorn	<i>Sitec</i>	745,26	1	745,26
Vàlvula ON/OFF	<i>Sitec</i>	297,50	1	297,50
Capil·lar (D= 1,6mm)	<i>Sitec</i>	59,35	4	237,40
Controlador temperatura	<i>Sitec</i>	2043,45	1	2043,45
Resistència tèrmica	<i>Schleeand Co.</i>	111,79	1	111,79
Sonda Pt-100	<i>Sitec</i>	53,20	1	53,20
Termoparells tipo K	<i>Schleeand Co</i>	43,87	3	131,61
Multímetre	<i>Hewlett Packard</i>	1250,00	2	2500,00
Termo	<i>Sitec</i>	50,00	1	50,00
Ventilador	<i>Sitec</i>	40,00	1	40,00
Bloc tèrmic	<i>CLALMSX</i>	169,49	1	169,49
Cel·la de mesura	<i>Taller</i>	182,11	1	182,11
Pistó Bridgman	<i>Taller</i>	147,17	2	294,34
Perns i eines mecanitzar	<i>Sitec</i>	4350,65	1	4350,65
Manòmetre	<i>Martin-Marten</i>	811,37	1	811,37
			Total	15998,67

Taula 6.3. Preus dels elements de la DTA de 3 kbar.

Pel càlcul d'amortització (Taula 6.4) s'ha fet una aproximació d'ús de les màquines suposant que funcionen 25 hores a la setmana amb 6 setmanes de vacances a l'any i estimant la vida útil de les màquines de 20 anys. Pel que fa als productes consumibles (Taula 6.5) s'ha fet una estimació superficial del producte gastat. Finalment s'ha sumat el total dels costos del projecte estimant a 30€ el cost de materials del laboratori com pinces, càpsules, etc. (Taula 6.6).

Màquines	Preu màquina (€)	Vida útil aproximada (anys)	Amortització (€/hora)	Temps utilitzat (h)	Cost (€)
DSC de <i>Instruments TA Q100</i>	60000,00	20	2,61	20	52,17
DTA de 3kbar	15998,67	20	0,70	30	20,87
DTA de 6 kbar	31793,27	20	1,38	60	82,94
				Total	155,98

Taula 6.4. Costos de la maquinària.

Productes consumibles	Marca	Preu (€)	Quantitat utilitzada	Cost (€)
Bomba de nitrogen líquid	<i>Air Liquide</i>	832,40	0,03	24,97
Silicona líquida (20 litres)	<i>Walker</i>	588,99	0,03	17,67
<i>Termofluid DW-Therm M90.200.02</i> (20litres)	<i>Huber</i> [20]	1000,00 ¹	0,06	60,00
Kryo-51 20 litres	<i>LAUDA</i>	1000,00 ¹	0,06	60,00
TRIS 500g	<i>Sigma Aldrich</i> [17]	75,10	0,02	1,50
NPA 100g	<i>Sigma Aldrich</i>	83,60	0,02	1,67
			Total	165,81

Taula 6.5. Costos dels productes consumibles.

¹ El preu del líquid Termo-fluid DW-Therm i del Kryo-51 no s'ha trobat, i s'ha estimat un valor de 1000€ fent la comparació amb líquids similars.

Resum	Cost total (€)
Amortització equip	155,98
Productes consumibles	165,81
Material laboratori	30,00
Total	351,79

Taula 6.6. Resum de costos i el cost total del projecte.

En conclusió el cost final del projecte és 351,79 €. Sabent que les investigacions científiques, en general, necessiten grans inversions econòmiques de milers d'euros, es considera un pressupost assequible per tal d'evitar el conflicte dels refrigerants actuals.

7 Impacte medi ambiental

Tal i com s'ha comentat en la introducció del treball, els refrigerants més utilitzats avui en dia participen en l'efecte hivernacle i en la destrucció d'ozó si es filtren a l'entorn per accident o per negligència.. Els clorofluorocarburs són els principals culpables de la destrucció de la capa d'ozó i tot i que es va prohibir la seva producció, no es pot assegurar que la prohibició es compleix en tots els països. És a dir que, encara que hi hagi un control legislatiu, no assegura l'erradicació del problema. Trobar sòlids que puguin proporcionar efectes calòrics de magnituds similars als refrigerants actuals resultaria un gran pas per la sostenibilitat del planeta ja que els materials en estat sòlid són més fàcils de confinar. A més els sistemes que funcionen amb sòlids són més compactes al no disposar d'un gas d'alta constant d'expansió, el que implica un menor impacte visual i un major aprofitament de l'espai.

Cal esmentar que la millora en la sostenibilitat pot arribar a ser d'una magnitud enorme tractant-se d'un camp tan emprat en la vida quotidiana dels països desenvolupats. Per exemple, sistemes de refrigeració estan instal·lats en sistemes de climatització en el transport i en els edificis, congeladors i neveres, tots imprescindibles en el dia a dia de gran part del món. Fins i tot, es preveu un augment molt significatiu de la demanda de refrigeració amb el creixement de les classes mitjanes en els països en vies de desenvolupament.

Pel que fa a l'impacte de la realització del projecte el que més destaca és el consum d'energia elèctrica per realitzar els escalfaments i refredaments, per tant s'ha de mirar el mix elèctric de Barcelona (les fonts de generació de l'electricitat). Com més percentatge de renovables en el mix elèctric, més sostenible és la realització de l'estudi. Es pot menysprear l'efecte del material en el medi per la ínfima quantitat utilitzada i per les propietats neutres de la substància, encara que per una futura aplicació a gran escala no s'ha estudiat l'impacte del TRIS i de l'NPA que podria significar pel medi ambient.

Conclusions

La primera conclusió que es pot treure a primera vista és el caràcter convencional de l'efecte barocalòric, és a dir, que la temperatura de transició augmenta amb la pressió, cosa que implica que una compressió adiabàtica comporta un escalfament del material i viceversa. A més a més, també es pot deduir pel caràcter convencional que la pressió estabilitza la fase II (la fase II té un volum més petit). D'altra banda, ambdós materials presenten una histèresi notable, de 60 graus pel TRIS i de 30-35 graus per l'NPA. El perill de la presència d'histèresi provoca la irreversibilitat. El TRIS és totalment irreversible pel rang de pressions estudiat, en canvi el desplaçament de temperatura amb la pressió que experimenta l'NPA ($dT/dp = 22$ K/kbar) proporciona reversibilitat a partir d'uns 0,5 kbar. Per aquests motius només l'NPA es podria aplicar en màquines de refrigeració cícliques per compressió per pressions de treball superiors a 0,5 kbar.

En segon lloc, els valors de la variació d'entropia isotèrmica del TRIS tripliquen els de l'NPA (673 i 200 J/K·kg, respectivament). A més a més els dos superen considerablement els millors resultats de BCE estudiats en sòlids fins el dia d'avui, en un factor de quasi 11 pel TRIS i 3 per l'NPA. Pel contrari, el valor d' RC de l'NPA per una pressió d'uns 2 kbar duplica el de TRIS a una mateixa pressió (4420 i 9030 J/kg, respectivament), aconseguint uns resultat de 16 i 33 vegades millor, respectivament, que els resultats més prometedors fins ara en sòlids.

Respecte al rang de temperatures de treball, l'NPA es troba en un rang de temperatures que inclou la temperatura ambient, entre 240 i 330 K segons la pressió aplicada, i el rang del TRIS és molt més elevat amb el mínim de 340 K pels ambdós casos, escalfaments i refredaments.

Per tant, la conclusió final és que les propietats de l'NPA aporten més avantatges per la seva aplicació en sistemes de refrigeració per compressió i descompressió que el TRIS. A més a més de donar beneficis per un desenvolupament sostenible. Ara mateix l'NPA té un preu de 836,00 €/kg (en venda minorista), de manera que caldria fer un estudi de la rentabilitat econòmica.

Malgrat que encara es troba lluny dels valors dels refrigerants en estat gasós actuals, es pot concloure que cal una major investigació dels materials de tipus cristalls plàstics ja que s'ha demostrat que donen resultats molt millors que, per exemple, els magnetocalòrics que s'han estudiat.

Agraïments

Primer de tot volia agrair l'enorme paciència durant tot el projecte del Pol Lloveras que m'ha ofert la màxima disponibilitat i ganes d'ensenyar.

També volia donar les gràcies a Josep Lluís Tamarit que em va oferir l'oportunitat d'introduir-me en un tema tan interessant i amb projecció de futur.

Per últim no pot faltar donar les gràcies a la meva família i amics que m'ha donat suport durant els moments difícils del grau.

Bibliografia

- [1] Çengel, Yunus A., Boles, Michael A. Termodinámica, McGraw-Hill, México: 2012, 7ª edició. Capítol 7.
- [2] Lloveras, P., material no publicat.
- [3] Plazas Monroy, J.P., Los refrigerantes i el medio ambiente, 2012, Treball Final de Carrera, Facultat de Náutica de la Universitat Politècnica de Barcelona.
- [4] Emre, B., Yüce, S., Stern-Taulats, E., Planes, A., Fabbri, S., Albertini, F., Mañosa, L., 2013, Large reversible entropy change at the inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Ga-In magnetic shape memory alloys, *Journal of Applied Physics*, v. 113, p.213905.
- [5] Stern-Taulats, E., Gràcia-Condal, A., Planes, A., Lloveras, P., Barrio, M., Tamarit, J.L., Pramanick, S., Majumdar, S., Mañosa, L., 2015, Reversible adiabatic temperature changes at the magnetocaloric and barocaloric effects in Fe₄₉Rh₅₁, *Applied Physics Letters*, v. 107, 152409.
- [6] Moya, Xavier. Comportament vibracional i magnètic d'aliatges funcionals tipus Heusler. 2008. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona.
- [7] Marín Luque, J., Diseño de un Analizador térmico diferencial de alta presión, 1996, Treball de final de carrera, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona de l'Universitat Politècnica de Catalunya.
- [8] Dalmases Ceamanos, M., Efectes calòrics en l'estat sòlid induïts per camps hidrostàtics, 2014, Projecte de Final de Carrera, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona de la Universitat Politècnica de Catalunya.
- [9] Strassle, Th., Furrer, A., Altorfer, F., Mattenberger, K., Böhm, M., Mutka, H., 2001. HoAs: a model compound for the cooling by the barocaloric effect. *Journal of Alloys and Compounds* 323–324, p.392–395.
- [10] Mañosa, L., González-Alonso, D., Planes, A., Bonnot, E., Barrio, M., Tamarit, J.L., Aksoy, S., Acet, M., 2010, Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-

memory alloy, *Nature materials*, v.9, p 478-481.

- [11] Stern-Taulats, E., Planes, A., Lloveras, P., Barrio, M., Tamarit, J.L., Pramanick, S., Majumdar, S., Yüce, S., Emre, B., Frontera, C., 2015, Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys, *Acta Materialia*, v. 96, p. 324-332.
- [12] Mañosa, L., González-Alonso, D., Planes, A., Barrio, M., Tamarit, J. L., Titov, I. S., Acet, M., Bhattacharyya, A, and Majumdar, S., 2011, Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound, *Nature Communications*, v. 2, N. 595, 5 pages.
- [13] Lloveras, P., Stern-Taulats, E., Barrio, M., Tamarit, J.L, Crossley, S., Li, W., Pomjakushin, V., Planes, A., Mañosa, L., Mathur, N.D., Moya, X., 2015, Giant barocaloric effects at low pressure in ferroelectric ammonium sulphate, *Nature Communications*, 9801.
- [14] Staveley, L.A.K., 1962, Phase transitions in plastic crystals, *Annu. Rev. Phys. Chem*, v.13, p. 351-368.
- [15] Würflinger, A., High-pressure Phase Transitions in Molecular and Plastic Crystals, 1980, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 69, p.146-156.
- [16] Tamarit, J.L., Legendre, B., Buisine, J.M., 1994, Thermodynamic Study of Some Neopentane Derivated by Thermobarometric Analysis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.250, p.347-358.
- [17] Sigma Aldrich, Catàleg de productes [en línia] visitat: Juny de 2016.

[<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>]
- [18] The Engineering Toolbox, Taules de propietats dels refrigerants, [en línia] visitat: Juny de 2016

[<http://www.engineeringtoolbox.com/>]
- [19] Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences. Manual d'ús del DTA d'alta pressió MV1-30.
- [20] LAUDA-brinkmann, LAUDA Proline RP 1290 Cooling thermostat, visitat: Juny de 2016.

[http://www.lauda-brinkmann.com/products/summary.php?p=Proline_RP_1290]
- [21] RS Components, Mòdul Peltier 1,6 W 3,2 A, 0,9V (termopiles) [en línia] visitat: Juny de 2016.

[<http://es.rs-online.com/web/p/modulos-peltier/4901200/>]

[22] Huber, Catàleg de productes [en línia] visitat: Juny de 2016.

[http://www.huber-online.com/es/product_accessories2.aspx?no=6479]

Bibliografia complementària

[1] Un article que explica un cas d'efecte barocalòric en un compost amb fases binàries. No es rellevant per el projecte però és interessant per entendre el tema d'estudi.

Chandra, D., Ding, W. and Lynch, R.A, 1991, Phase transitions in plàstic crystals. *Journal of Less-Common Metals*, 163, p.159-167

[2] Moya, X., Kar-Narayan, S., Mathur, N.D., 2014, Caloric effects near phase transitions, *Nature materials*, v. 13, p.439-450.

Annex

Annex A. Taules de valors

Taules de resultats. Les dades a pressió zero s'han obtingut amb el DSC i les altres amb DTA.

p (kbar)	T (K)	$ \Delta h_t $ (J/g)	$ \Delta s_t $ (J/kg·K)	BCS (J/kg·K·kbar)
0,00	405,1	281,4	682,4	-
0,35	407,4	293,5	710,3	2029
0,58	408,6	297,3	717,3	1237
0,78	409,0	262,3	632,9	811,4
1,06	410,6	283,4	680,5	642,0
1,30	410,6	259,8	624,7	480,5
1,60	412,3	285,9	684,1	427,6
1,83	412,2	273,1	654,3	357,5
2,10	413,5	281,6	672,7	320,3
2,28	414,5	274,1	653,5	286,6
2,37	414,1	290,3	692,5	292,2
2,60	415,7	290,9	691,3	265,9

Taula 0.1. Valors de p , T i canvis d'entalpia i d'entropia a la transició pels escalfaments del TRIS.

p (kbar)	T (K)	$ \Delta h_t $ (J/g)	$ \Delta s_t $ (J/kg·K)	BCS (J/kg·K·kbar)
0,00	347,1	203,1	599,3	-
0,30	348,4	203,2	599,6	1999
0,51	349,0	205,1	604,2	1185
0,71	348,6	193,9	572,2	805,9
0,99	351,8	199,7	583,4	589,3

1,23	350,7	194,7	570,5	463,8
1,52	351,1	186,7	546,5	359,5
1,74	348,1	202,3	596,3	342,7
1,99	347,9	182,1	537,8	270,3
2,15	351,4	188,9	552,2	256,8
2,35	351,4	193,8	566,7	241,1
2,41	353,6	194,5	565,4	234,6

Taula 0.2. Valors de p , T i canvis d'entalpia i d' entropia a la transició pels refredament del TRIS.

p (kbar)	T (K)	$ \Delta h_t $ (J/g)	$ \Delta s_t $ (J/kg·K)	BCS (J/kg·K·kbar)
0,00	246,0	48,2	203,9	-
0,21	248,7	52,8	227,7	1084
0,85	260,0	53,8	219,8	258,6
1,03	265,0	46,9	189,7	184,2
1,53	278,9	48,2	185,6	121,3
1,73	280,8	45,8	175,2	101,3
2,19	290,3	54,0	200,3	91,5
2,24	283,4	46,5	176,4	78,8
2,72	296,1	53,8	195,2	71,8
2,92	296,6	61,0	220,7	75,6
3,20	302,1	54,6	194,4	60,8
3,96	312,5	49,4	170,2	43,0
5,49	327,0	61,9	203,7	37,1
6,02	331,4	57,6	187,1	31,1

Taula 0.3. Valors de p , T i canvis d'entalpia i d' entropia a la transició pels escalfaments de l'NPA.

p (kbar)	T (K)	$ \Delta h_t $ (J/g)	Δs_t (J/kg·K)	BCS (J/kg·K·kbar)
0,00	221,2	40,3	197,3	-
0,58	230,4	34,4	167,1	288,1

1,04	237,3	29,9	141,2	135,8
1,33	240,3	26,0	121,2	91,1
1,76	245,3	19,0	86,8	49,3
2,09	250,5	17,8	79,7	38,1
2,60	255,7	23,8	104,4	40,2
2,77	257,2	18,1	79,0	28,5
2,81	257,9	22,8	99,4	35,4
3,35	262,7	21,2	90,1	26,9
3,71	267,5	20,3	84,7	22,8
3,84	268,5	18,6	77,4	20,2
4,11	272,0	23,2	95,2	23,2
4,13	273,0	22,6	92,7	22,5
4,55	277,6	20,5	82,5	18,1
4,90	282,7	20,7	81,9	16,7
5,15	285,9	20,9	81,9	15,9
5,44	290,3	21,3	82,2	15,1
5,58	291,2	19,5	75,1	13,5
5,77	294,2	21,2	80,5	14,0

Taula 0.4. Valors de p , T i canvis d'entalpia i d'entropia a la transició pels refredament de l'NPA.

Les següents taules resumeixen els valors de capacitat de refrigeració per cada pressió estudiada.

p (kbar)	$\Delta s_{m\grave{a}x}$ (J/K·kg)	$FWHM$ (K)	RC (J/kg)
0,35	142,4	9,7	1381
0,58	225,6	9,8	2220
0,78	252,4	11,1	2804
1,06	342,8	10,6	3625
1,30	341,1	10,8	3686
1,60	427,1	10,8	4621
1,83	415,7	10,7	4469
2,10	472,0	9,4	4417
2,28	511,7	11,3	5767
2,37	494,3	11,0	5422
2,60	552,9	11,6	6433

Taula 0.5. Valors màxims del canvi d'entropia isoterm (BCE), $FWHM$ i RC pels escalfaments del TRIS.

p (kbar)	$\Delta s_{m\grave{a}x}$ (J/K·kg)	$FWHM$ (K)	RC (J/kg)
0,30	479,7	1,4	684
0,51	549,6	2,0	1081
0,71	528,6	1,7	877
0,99	599,3	4,7	2842
1,23	599,3	3,7	2231
1,52	599,3	4,1	2460
1,74	595,9	1,4	820
1,99	445,7	1,2	533
2,15	599,3	4,4	2632
2,35	599,3	4,4	2660
2,41	599,3	6,6	3937

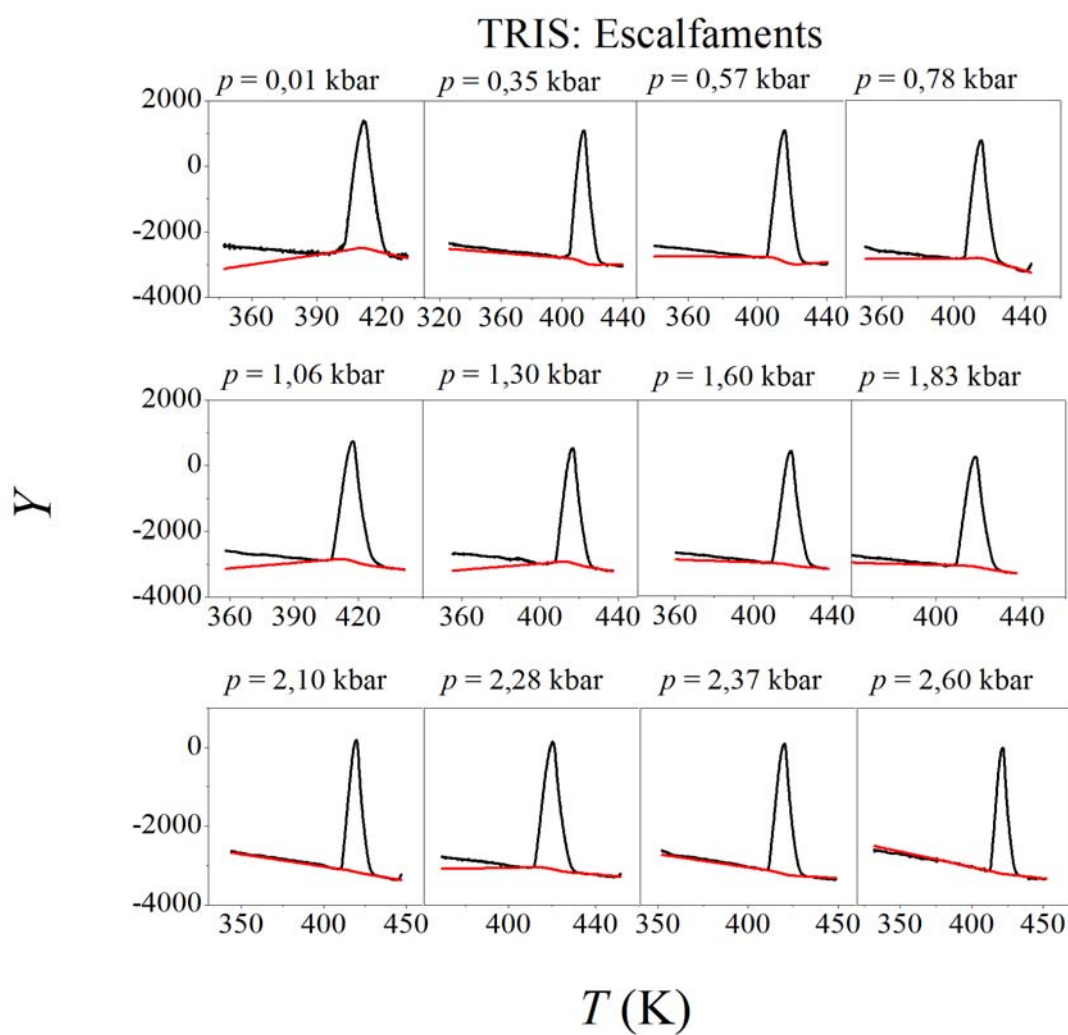
Taula 0.6. Valors màxims del canvi d'entropia isoterm (BCE), $FWHM$ i RC pels refredaments del TRIS.

p (kbar)	$\Delta s_{m\grave{a}x}$ (J/K·kg)	$FWHM$ (K)	RC (J/kg)
0,21	117,1533	5,5	645
0,85	203,9	14,0	2861
1,03	203,9	20,4	4157
1,53	203,9	33,8	6883
1,73	203,9	35,8	7293
2,19	203,9	44,3	9029
2,24	203,9	38,5	7852
2,72	203,9	51,1	10420
2,92	203,9	51,4	10490
3,20	203,9	56,9	11610
3,96	203,9	67,2	13710
5,49	203,9	81,9	16690
6,02	203,9	86,4	17630

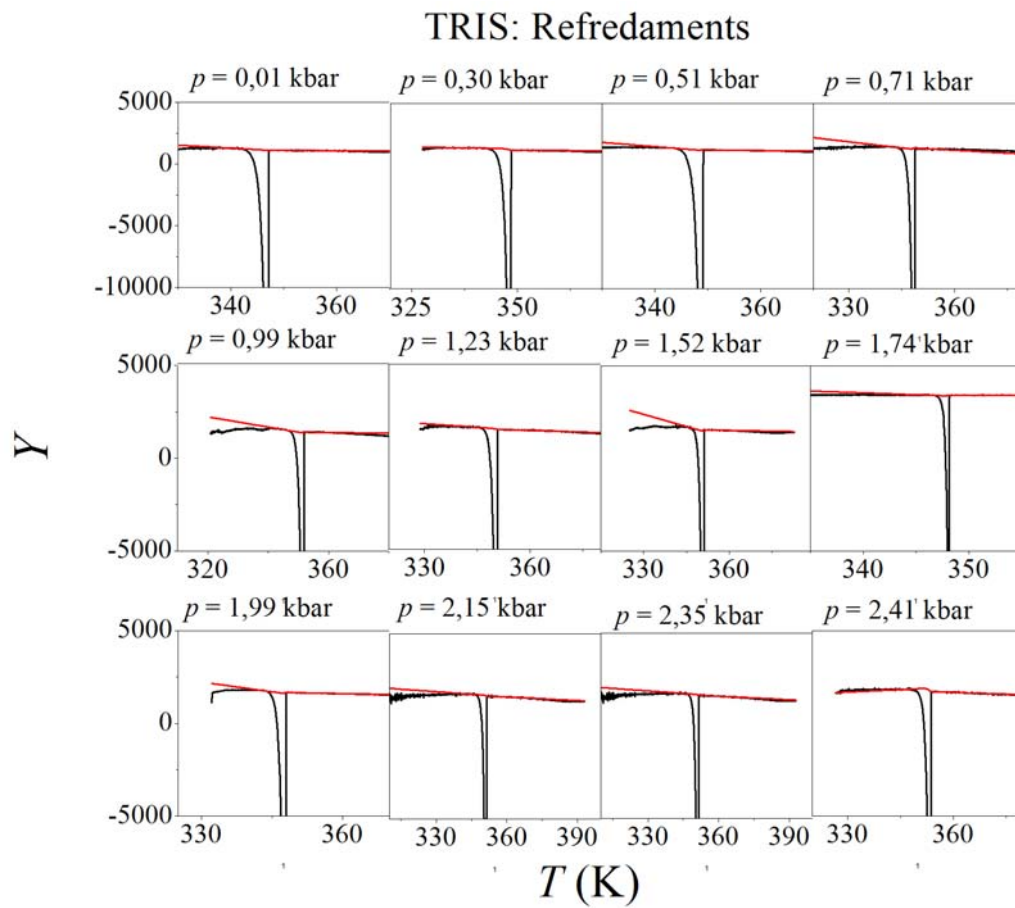
Taula 0.7. Valors màxims del canvi d'entropia isoterm (BCE), $FWHM$ i RC pels escalfaments de l'NPA.

Annex B. Línies de base

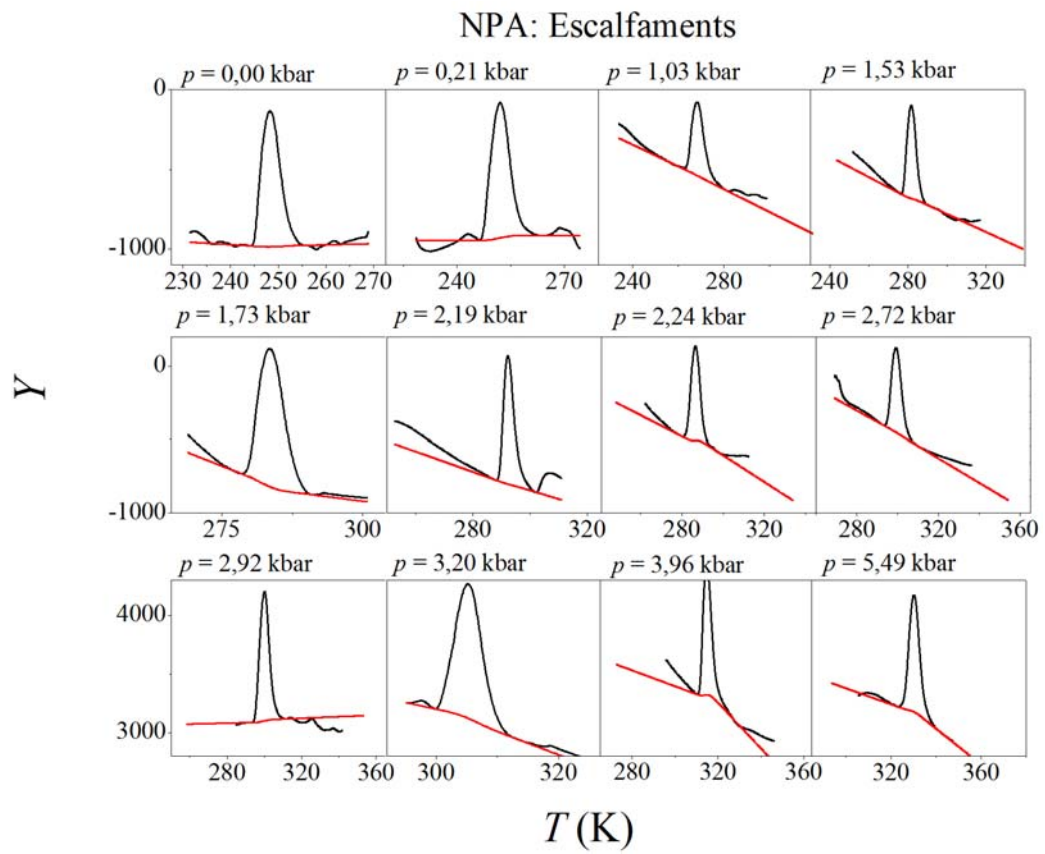
El següent annex es presenten les línies de base per la integració de les corbes obtingudes amb el DTA sense calibrar, per aquest motiu per les figures es considera l'eix d'ordenades amb unitats arbitràries.



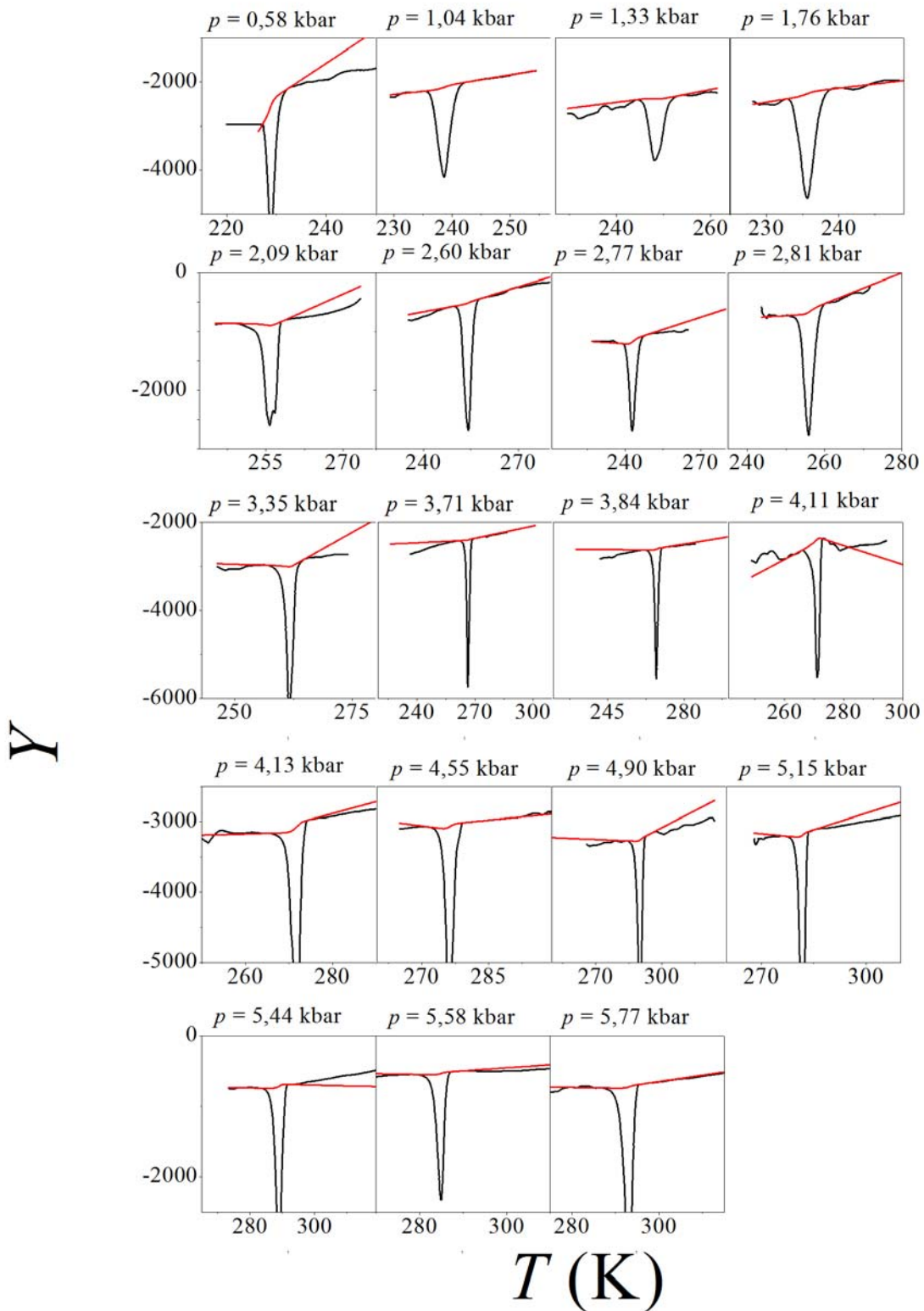
0.8. Línies de base dels escalfaments del TRIS.



0.9. Línies de base dels refredaments del TRIS.



NPA: Refredaments



0.11. Línies de base dels refredaments de l'NPA.